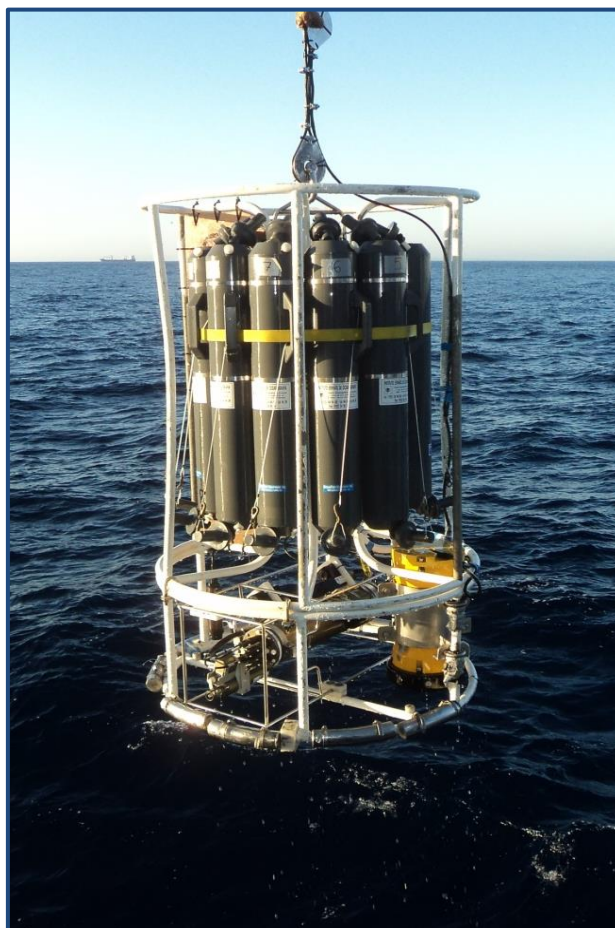


## **FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES**

Departamento de Química Física



Máster en Oceanografía

### **DINÁMICA DE GASES INVERNADERO ( $\text{CO}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ Y $\text{CH}_4$ ) EN EL GOLFO DE CÁDIZ (CAMPAÑAS STOCA 2015)**

Proyecto presentado por

M<sup>a</sup> Dolores Jiménez López

Puerto Real, 2 de octubre del 2015



D. Jesús Forja Pajares, Catedrático del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz y Dña. Teodora Ortega Díaz, Profesora del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz.

HACEN CONSTAR,

Que el trabajo recogido en la Tesis de Máster, titulado: "Dinámica de gases invernadero ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ ) en el Golfo de Cádiz (Campaña STOCA 2015)" presentada por el alumno/a: María Dolores Jiménez López, ha sido realizada bajo nuestra dirección.

Considerando que resume su trabajo de investigación y que reúne todos los requisitos legales, autorizamos su presentación y defensa para la obtención del Máster de Oceanografía por la Universidad de Cádiz.

En Puerto Real, a 2 de octubre de 2015

Fdo: Jesús Forja Pajares

Fdo: Teodora Ortega Díaz



El presente Trabajo Fin de Máster se ha realizado en el grupo de investigación OCOL (Oceanografía y Contaminación del Litoral), del Departamento de Química Física de la Universidad de Cádiz, en el marco del proyecto de investigación CICYT: “Flujos a la atmósfera de gases con efecto invernadero en el Parque Natural Bahía de Cádiz: interrelación con factores antrópicos (CTM2011-27891)”.



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradecer a mis tutores Jesús y Dori por haberme guiado y ayudado para la realización de esta tesis, así como por darme la oportunidad de poder hacerla bajo su respaldo, ha sido muchísimo lo aprendido, también a nivel personal. Agradecer a Jesús los buenos ratos durante las campañas, con gimnasio incluido cargando al niño y esa línea de vida que se queda en el recuerdo... y a Dori el nunca tener un no para ayudarte, por muy liada que esté, ella hace hueco y siempre animando aunque no veas las cosas muy claras.

Al instituto español de oceanografía, al jefe de campaña, Ricardo Sánchez Leal, a la jefa del proyecto STOCA, M<sup>a</sup> Paz Jiménez Gómez, por darnos la oportunidad de embarcar y por el buen trato recibido. Agradecer a Ricardo Sánchez Leal y a M<sup>a</sup> Jesús Bellanco su ayuda para la interpretación de las masas de agua.

A las compañeras de departamento, a Macarena por su ayuda con el cromatógrafo y por todo su apoyo en los momentos no tan buenos y a Ana, mi segunda profe, siempre dispuesta a ayudar, a enseñarme el funcionamiento del mmm... “bonito” cromatógrafo, a animar, al tráfico de datos en estas últimas semanas y a ese nivel experto en Excel por cansino... jeje, te debo unas cuantas apañá, muchas gracias!

En este año he conocido a personas que se quedan en el recuerdo por muchos momentos y que espero que se repitan, Silvia y Nerea, la pareja de licenciatura, a Nerea agradecer los momentos en la campaña y esas formas de meternos en la cama..., Rubén el de Segovia, siempre dispuesto a sacarte una sonrisa, M<sup>a</sup> José con su acento murciano bonito y Ana la madrileña más “saboria y caraota” que he tenido el placer de conocer, te asustaste de mi nada más verme, pero pronto te hice cambiar de opinión, gracias por soportar y comprender mis cambios de humor estos últimos meses, encantada de haber coincidido contigo y aquí me tienes para todo lo que haga falta. También a los compis de piso del último mes, Víctor, Yinet y Óscar, con los que tienes una risa asegurada.

No me puedo olvidar de una persona a la cual conocí justo antes de empezar mi primer año de carrera y que se ha convertido en un pilar muy importante. Gracias por demostrarme cada día que si se quiere se puede y que lo importante es el resultado sin importar el camino por difícil que sea. También por aguantarme (tarea que no es fácil), por entenderme con un simple gesto o palabra, por animarme siempre, por confiar en mí más que yo misma y por estar siempre a mi lado sin importar la distancia. Amiga mil gracias. Siempre presente: “Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”.

Por último, agradecer a los verdaderos culpables de todo esto, mis padres, sin su ayuda no hubiera sido posible nada. A mis hermanas y a mi cuñaillo, por confiar en mí, siempre al otro lado del teléfono, dispuestos a hacerte reír, a hablar y a darte ánimos cuando te faltan las fuerzas, os prometo que algún día haremos todo lo que tenemos planeado. A mis abuelos que han soportado las pocas visitas y llamadas. A todos vosotros os pido disculpas por todas mis ausencias este año y por no estar cuando he hecho falta, sobre todo a la que para mí fue como una más de la familia, te fuiste en silencio, pero tu personalidad y carácter quedan reflejados en mí, mil gracias por haberte cruzado en mi camino, siempre conmigo.





# ÍNDICE

Resumen .....	1
Abstract.....	2
1. Introducción.....	3
1.1. Objetivos.....	9
2. Material y métodos.....	11
2.1. Área de estudio .....	11
2.2. Muestreo .....	12
2.3. Análisis de las muestras.....	14
2.4. Cálculo de flujos con la atmósfera .....	16
2.5. Análisis estadístico .....	17
3. Resultados .....	19
3.1. Variables oceanográficas.....	19
3.1.1. Guadalquivir .....	19
3.1.2. Sancti Petri .....	20
3.1.3. Trafalgar.....	21
3.1.4. Volcán de fango .....	22
3.2. Variables bioquímicas .....	23
3.2.1. Guadalquivir .....	23
3.2.2. Sancti Petri .....	25
3.2.3. Trafalgar.....	25
3.2.4. Volcán de fango .....	28
3.3. Gases.....	29
3.3.1. Guadalquivir .....	29
3.3.2. Sancti Petri .....	31
3.3.3. Trafalgar.....	33
3.3.4. Volcán de fango .....	35
3.4. Flujos de CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O y CH <sub>4</sub> .....	36
4. Discusión .....	39
4.1. Hidrografía del Golfo de Cádiz .....	39
4.2. Distribución de gases.....	43

4.2.1. pCO <sub>2</sub> .....	43
4.2.2. N <sub>2</sub> O .....	46
4.2.3. CH <sub>4</sub> .....	47
4.3. Flujos de CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O y CH <sub>4</sub> .....	49
5. Conclusiones .....	53
Bibliografía.....	55





## RESUMEN

Se han determinado las concentraciones de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> en invierno, primavera y verano a diferentes profundidades y a lo largo de varias secciones en el Golfo de Cádiz (Guadalquivir, Sancti Petri y Trafalgar). A partir de los valores de pH y alcalinidad determinados por valoración potenciométrica, se ha calculado la presión parcial de CO<sub>2</sub>. Las concentraciones de N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> se han cuantificado mediante un cromatógrafo de gases. Se ha detectado una disminución de las concentraciones de CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> con la distancia a costa debido a los aportes continentales. Así mismo, se ha observado un aumento de las concentraciones de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O con la profundidad, provocado por las propias características termodinámicas de la zona y por la remineralización bentónica. A su vez, se han caracterizado diferentes masas de agua en las secciones consideradas, detectándose valores máximos de concentración de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O en la masa de agua correspondiente a eNACW (Agua Central Noratlántica Oriental). La zona estudiada se comporta como una fuente de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> a la atmósfera, excepto en primavera para el CO<sub>2</sub> fundamentalmente relacionado con la actividad fotosintética. Los flujos más elevados se han encontrado en verano para CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> debido a los altos valores de temperatura medidos y en primavera para N<sub>2</sub>O, derivado de la mayor producción a la que está sometida la zona. Las emisiones netas estimadas a la atmósfera de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> del Golfo de Cádiz han sido de -73,21, 0,13 y 0,56 Gg año<sup>-1</sup> respectivamente.

## ABSTRACT

The concentration of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> were estimated in winter, spring and summer at different depths and along sections in Gulf of Cadiz (Guadalquivir, Sancti Petri and Trafalgar). The partial pressure CO<sub>2</sub> values were obtained through measurements of alkalinity and pH, which were determined by potentiometric titration. The concentrations of N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> were obtained by using a gas chromatograph. The decreased in the concentrations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> observed in the farthest stations indicated a coastal input. Moreover, we observed an increase of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O with depth, due to the thermodynamic characteristics of the area and benthic remineralization. In turn, it characterized different water bodies in the sections considered, detecting maximum concentration values of CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O in the mass of water corresponding to eNACW (Eastern North Atlantic Central Water). The study area acts as source of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> to the atmosphere, except for CO<sub>2</sub> spring due to fotosintetic activity. The highest fluxes are estimated in summer for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> as a result of the high temperature values measured and in spring for N<sub>2</sub>O, due to increased production which is subject to the area. The estimated net emissions into the atmosphere of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> Gulf of Cadiz were -73,21, 0,13 and 0,56 Gg año<sup>-1</sup> respectively.

# 1. INTRODUCCIÓN

La atmósfera terrestre está constituida por una mezcla de gases, entre los cuales destacan los *gases invernadero* por su capacidad para regular el clima de nuestro planeta. Aunque sus concentraciones en la atmósfera son relativamente bajas, tienen la capacidad de absorber la radiación infrarroja procedente de la superficie de la Tierra, produciendo un calentamiento de la superficie de la Tierra con su posterior emisión no direccional. De no existir este efecto invernadero, la temperatura global del planeta no se mantendría en unos 15 °C, sino que podría llegar a ser de 33 °C menor, creando así dificultades para el desarrollo de la vida en la Tierra (Mackenzie, 1999; Houghton, 2005).

Desde los comienzos de la revolución industrial, la concentración atmosférica de estos gases ha aumentado notablemente por el efecto de la actividad humana, y en la actualidad exceden en mucho los valores preindustriales (IPCC, 2007). Como resultado de este aumento de la concentración, se está produciendo un calentamiento progresivo de la superficie de la Tierra, del orden de 0,85 °C durante el período de 1880 a 2012 (IPCC, 2013), más intenso en los continentes del hemisferio norte debido a su mayor grado de industrialización. También se ha observado a escala mundial un calentamiento del océano, siendo mayor en los 75 metros más superficiales, con un aumento de 0,11 °C por década durante el período de 1971 a 2010 (IPCC, 2014).

Los gases primarios con efecto invernadero de la atmósfera terrestre son el vapor de agua (H<sub>2</sub>O), el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), el metano (CH<sub>4</sub>) y el ozono (O<sub>3</sub>). La atmósfera contiene, además, algunos gases con efecto invernadero de origen antropogénico, como los hidrocarburos halogenados u otras sustancias que contienen cloro y bromo. Si se exceptúa el H<sub>2</sub>O por su origen natural, el CO<sub>2</sub>, el N<sub>2</sub>O y el CH<sub>4</sub>, que están presentes en la atmósfera a niveles traza, son responsables del 88% de su capacidad de absorción de radiación infrarroja (Houghton et al., 1990) e influyen, tanto directa como indirectamente, en el clima global del planeta (IPCC, 2007). Aunque el CO<sub>2</sub> es el gas con efecto invernadero más importante debido a su mayor abundancia, la capacidad de una molécula de N<sub>2</sub>O para absorber radiación IR es 298 veces mayor, mientras que para el CH<sub>4</sub> es 25 mayor (Houghton et al., 1990).

El aumento de la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> se debe principalmente al uso de combustibles fósiles y, en menor medida, a los cambios de usos agrícolas y de la gestión de

los recursos agrícolas. Esta concentración se está incrementando a un ritmo de  $2,0 \pm 0,1 \text{ ppm año}^{-1}$ , siendo la tasa de aumento más rápida observada en la última década (IPCC, 2014). Actualmente alcanza valores muy cercanos a los 400 ppm (398,82 ppm en agosto de 2015, observatorio de Mauna Loa).

Los océanos en su conjunto regulan el clima del planeta mediante un intercambio continuo de calor y biogases con la atmósfera y constituyen el principal reservorio activo de carbono inorgánico del planeta (Sarmiento y Gruber, 2002). Más del 90% de la energía capturada entre 1971 y 2010 se encuentra almacenada en el océano, frente al 1% de la atmósfera (IPCC, 2014). La posibilidad de intercambiar carbono en forma de  $\text{CO}_2$  con la atmósfera permite a los océanos amortiguar parte de las emisiones antropogénicas (Raven et al., 2005), ya que sólo el 50% de éstas permanecen en la atmósfera aumentando progresivamente su concentración y el resto, es capturado por el océano, la biosfera terrestre o una combinación de ambos, actuando así como importantes sumideros (Sabine et al., 2004).

La capacidad de intercambio de  $\text{CO}_2$  entre la atmósfera y el océano se encuentra controlada por dos mecanismos: la *bomba física* (o de solubilidad) y la *bomba biológica*. La llamada *bomba física* se debe a un acoplamiento entre la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en el agua de mar y la circulación termohalina. La solubilidad depende de la temperatura, provocando así un incremento de las concentraciones de  $\text{CO}_2$  en altas latitudes, donde a su vez tiene lugar el proceso de formación de masas de agua. Este efecto combinado provoca un transporte hacia zonas profundas de masas de agua enriquecidas en  $\text{CO}_2$  (Gattuso y Hansson, 2011).

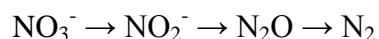
La *bomba biológica* consiste en el transporte de  $\text{CO}_2$  desde la superficie del océano hacia el fondo mediante la actividad fotosintética del fitoplancton, que fija  $\text{CO}_2$  atmosférico en la capa fótica de manera que éste entra a formar parte de la cadena trófica como carbono orgánico particulado. A medida que la materia orgánica en forma de desechos biogénicos es transportada a las capas más profundas de los océanos por sedimentación (Takahashi, 1989), se libera de nuevo carbono inorgánico disuelto en las aguas intermedias y profundas, bien debido a la oxidación bacteriana de los tejidos orgánicos o a la disolución del carbonato cálcico biogénico. Estos procesos de regeneración de carbono continúan en la capa superficial de los sedimentos, y finalmente parte del carbono particulado, tanto orgánico como inorgánico, queda preservado en los sedimentos.

Por otro lado, el  $\text{N}_2\text{O}$ , se produce de forma natural por diversas fuentes biológicas presentes en el suelo y en el agua, y particularmente por la acción microbiana en los bosques

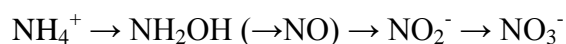


húmedos tropicales, aunque existen también fuentes antropogénicas como son el uso de fertilizantes, la quema de biomasa y algunas actividades industriales (IPCC, 2013). Las concentraciones de este gas han aumentado de forma constante a un ritmo de  $0,73 \pm 0,03$  ppb año<sup>-1</sup> en los últimos tres decenios y además una vez emitido, posee un tiempo medio de residencia en la atmósfera de 114 años (IPCC, 2014). Los océanos actúan como fuentes de N<sub>2</sub>O a la atmósfera. La emisión oceánica de N<sub>2</sub>O, incluyendo las plataformas continentales y los estuarios, representa aproximadamente el 29% de las emisiones globales de N<sub>2</sub>O a la atmósfera (Seitzinger et al., 2000). El N<sub>2</sub>O generado en el medio marino aparece principalmente por dos procesos microbianos, como son la *desnitrificación* y la *nitrificación*.

En el proceso de *desnitrificación*, el N<sub>2</sub>O aparece como un producto intermedio de la reacción, donde el nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) es reducido anaeróbicamente a nitrógeno gas (N<sub>2</sub>):



En la *nitrificación*, el N<sub>2</sub>O es un producto secundario de la oxidación aeróbica del amonio a nitrato, que se genera en determinadas condiciones a partir de la hidroxilamina (NH<sub>2</sub>OH) u óxido de nitrógeno (NO) (Arp y Stein, 2003; Stein y Young, 2003):

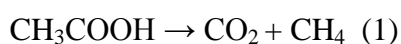


Ambos procesos pueden tener lugar en los sedimentos, la columna de agua o en el interior de partículas en suspensión, y en ambos se ha observado una dependencia de la producción de N<sub>2</sub>O con la concentración de oxígeno disuelto (Codispoti, 2005). La producción oceánica de N<sub>2</sub>O está dominada por la nitrificación, siendo la contribución de la desnitrificación de sólo un 7 % (Freing et al, 2012).

En lo que respecta al CH<sub>4</sub>, pese a que el océano actúa como una fuente natural de este gas a la atmósfera, desempeña un papel minoritario en sus emisiones globales (Reeburgh, 2007). Es el gas orgánico más abundante de la atmósfera terrestre (Cicerone y Oremland, 1988), siendo el componente principal del gas natural y está asociado a todos los hidrocarburos utilizados como combustibles. Además de su origen natural, también tiene un origen antropogénico, relacionado con las prácticas agrícolas y sobretodo, como consecuencia de la ganadería. Aunque las concentraciones de CH<sub>4</sub> en la atmósfera se habían mantenido estables en las últimas décadas, desde 2007 se ha observado de nuevo un incremento de sus valores (IPCC, 2014).

El CH<sub>4</sub> en el medio marino se produce durante la descomposición de la materia orgánica mediante el proceso anaeróbico de la metanogénesis, que utiliza el CO<sub>2</sub> o el acetato como sustratos (Thamdrup y Canfield, 2000). Debido a que los organismos metanogénicos son estrictamente anaeróbicos, la producción de CH<sub>4</sub> se ve limitada a ambientes reductores tales como los sedimentos (Middelburg et al., 2002), donde las principales reacciones que ocurren después de la pérdida de oxígeno son la reducción del manganeso, hierro y sulfato, seguido por la generación de metano (Froelich et al., 1979).

Las principales reacciones de metanogénesis son la fermentación de la materia orgánica (1) y la reducción del CO<sub>2</sub> (2):



Asimismo, el CH<sub>4</sub> en el medio marino puede generarse de manera no biogénica por procesos termogénicos y por la liberación a través de estructuras geológicas como son los volcanes de fango o a través de la disolución de hidratos de gas (Dimitrov, 2003).

Las zonas costeras constituyen el nexo de unión de los tres grandes compartimentos ambientales con los que interactúan: los continentes, el océano y la atmósfera. A pesar de que representan sólo un 7% de la superficie total de los océanos (Wollast, 1998), desempeñan un papel fundamental en los ciclos biogeoquímicos globales de carbono y nutrientes (Mantoura et al., 1991). Se les considera las áreas más activas de la biosfera desde un punto de vista geoquímico y biológico, y regulan el intercambio de materia y energía con el océano abierto (Gattuso et al., 1998). Además, comprenden una amplia diversidad de ecosistemas y tipos geomorfológicos (bahías, lagunas, estuarios, humedales, marismas, manglares, playas, rías), cada uno de los cuales presenta una gran variabilidad en cuanto a sus características físicas y biogeoquímicas.

La producción primaria en sistemas litorales constituye aproximadamente el 25 % de la producción primaria oceánica. Debido a la escasa profundidad de la columna de agua, en torno al 60 % de la materia orgánica producida es depositada en los sedimentos (Wollast, 1991). Además, estos sistemas reciben, principalmente a través de los ríos, grandes cantidades de materia orgánica y nutrientes generados en los continentes; de hecho, en ellos se acumula alrededor del 80% del carbono orgánico de los océanos (Wollast, 1998).

Mientras que el océano actúa como un sumidero de CO<sub>2</sub> antropogénico a nivel global, con un flujo anual estimado de 3,25 PgC año<sup>-1</sup> (Sabine et al., 2004), existe una gran controversia sobre el papel que desempeñan las zonas costeras. Borges (2005) estimó que estas zonas, excluyendo estuarios y marismas, captan aproximadamente 1,2 mol C m<sup>-2</sup> año<sup>-1</sup>, lo que supondría un aumento del 24 % de la capacidad de captación del océano. Sin embargo, si la parte interna de los estuarios y las marismas se incluyen en el balance, las zonas costeras actuarían en su conjunto como fuente de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, lo que disminuiría la capacidad de captación del océano en su conjunto en un 12 % del total estimado. Respecto a las emisiones oceánicas de N<sub>2</sub>O, las zonas costeras contribuyen entre el 35 y el 60 % de las mismas (Bange et al., 1996; Seitzinger et al., 2000). El océano contribuye en un 2% de las emisiones de CH<sub>4</sub> a la atmósfera (Reeburgh, 2007), siendo las plataformas continentales y los estuarios, responsables de aproximadamente el 75 % de las emisiones globales oceánicas (Bange et al., 1994).

Las zonas costeras están sujetas a una alta presión antropogénica a consecuencia de la alta densidad de población asentada en sus proximidades (aproximadamente el 60 % de la población mundial) (Kramer, 2003). La descarga de material antropogénico está provocando un aumento progresivo de los aportes de nutrientes y de carbono a las zonas costeras (Rabouille et al., 2001). En la actualidad, existe un aumento de la preocupación social y del esfuerzo científico por reconocer el grado de alteración que introduce la actividad humana en los ciclos naturales de C, N y P. Por ejemplo, se ha calculado que el 34 % de las emisiones de N<sub>2</sub>O de las plataformas continentales, así como el 91 % de las emisiones de los estuarios, se deben a causas antropogénicas (Seitzinger et al., 2000). La eutrofización y la intensificación de las emisiones de gases con efecto invernadero a la atmósfera desde los sistemas litorales, constituyen evidencias del resultado final de un proceso continuado de contaminación capaz de modificar las relaciones funcionales del ecosistema y los flujos de esos elementos hacia otros compartimentos.

La zona en la que se basa este estudio es la parte oriental del Golfo de Cádiz. Existen diferentes estudios previos sobre el comportamiento de gases invernadero realizados en la zona de estudio. Ribas- Ribas et al (2011) estudiaron la evolución estacional de los flujos de CO<sub>2</sub>, en la zona noreste de la plataforma del golfo de Cádiz, encontrando importantes variaciones estacionales y llegando a la conclusión de que se comporta como un sumidero neto de CO<sub>2</sub>.

Ferrón (2009) caracterizó las distribuciones de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  en esta misma zona del golfo de Cádiz y encontró que se comporta como una fuente atmosférica de ambos gases durante todo el año, aunque con variaciones estacionales. Estas concentraciones se encontraban influenciadas por las entradas continentales y por los flujos bentónicos. Esta última entrada contribuía sobre el total de los flujos océano-atmósfera sobre un 20% en el caso del óxido nitroso y entre un 36 y un 60 % para el metano.

Sierra (2014), en tres campañas realizadas en marzo, junio y octubre de 2014 en la zona oriental del Golfo de Cádiz, encontró una disminución progresiva de las concentraciones de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  desde las zonas costeras hacia las oceánicas, así como un aumento de las concentraciones de los gases con la profundidad. En este mismo estudio se observó una evolución estacional de los flujos, detectando los valores más elevados en otoño, seguido de primavera y verano. Durante todo el año la zona estudiada se comportó como fuente de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  a la atmósfera con emisiones de 0,37 y 2,16 Gg año<sup>-1</sup> respectivamente. El trabajo que se presenta es una continuación del estudio realizado por Sierra (2014) y permitirá completar la base de datos disponibles en la zona, de forma que pueda realizarse una mejor descripción de los procesos involucrados en la distribución de gases invernadero en la zona oriental del Golfo de Cádiz, así como de su intercambio con la atmósfera.

## 1.1. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis de máster es caracterizar la dinámica de gases con efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$ ) en las aguas de la zona oriental del Golfo de Cádiz. El cumplimiento de este objetivo implica la determinación de la distribución espacial y temporal de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  en la zona de estudio, así como la estimación de sus flujos agua-atmósfera.

Para ello, se han planteado a su vez los siguientes objetivos específicos:

- Cuantificar la concentración de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  en las muestras tomadas a lo largo de distintas secciones establecidas en el Golfo de Cádiz y a diferentes profundidades en cada una de las estaciones.
- Interpretar la base de datos obtenida teniendo en cuenta la propia hidrodinámica de la zona, las características químicas de las masas de agua y las variaciones estacionales.
- Cuantificar los flujos agua-atmósfera de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  para esta zona, así como las emisiones netas que se producen.



## 2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1. Área de estudio

La zona de estudio en la que se centra este trabajo es la parte oriental del Golfo de Cádiz, situado al suroeste de la Península Ibérica. En ésta se produce la conexión entre el océano Atlántico y el mar Mediterráneo a través del Estrecho de Gibraltar, por ello es considerada un área geográfica clave (Figura 1).



*Figura 1.- Imagen de satélite del área de estudio, el Golfo de Cádiz.*

La hidrodinámica en el Golfo de Cádiz está dominada por el intercambio de masas de aguas que se produce en el Estrecho de Gibraltar, entre el océano Atlántico y el mar Mediterráneo. Así el agua del océano Atlántico entra superficialmente hacia el Mediterráneo, mientras que las masas de agua del Mediterráneo, más densas, salen a través del estrecho a mayores profundidades (Gascard y Richez, 1985), produciéndose así un flujo de intercambio bicapa a través del Estrecho de Gibraltar (Ochoa y Bray, 1991). Este intercambio se encuentra relacionado con el clima cálido y seco del mar Mediterráneo, produciendo que su cuenca tenga un balance hidrológico negativo, con un predominio de la evaporación sobre la precipitación, y que propicia una importación de agua desde el exterior (Margalef y Albaigés, 1989).

Esta circulación se mantiene en el Golfo de Cádiz, donde principalmente nos encontramos con 3 tipos de masas de agua bien caracterizadas. Desde la superficie y hasta la termoclina estacional se encuentra una masa de agua de origen atlántico modificada por los intercambios plataforma-océano (Criado-Aldenueva et al., 2006). Por debajo de ésta se da cita

el agua central noratlántica (eastern North Atlantic Central Water, eNACW en terminología inglesa), agua modal típica de esta zona. Bajo ésta, desde los 300-400 m y hasta prácticamente el lecho marino aparecen los máximos de salinidad típicos del agua mediterránea modificada (Mediterranean Outflow Water, MOW). A la circulación general que tiene lugar en el Golfo de Cádiz, hay que añadirle la entrada de aguas continentales procedentes de diversos ríos, como el Guadiana, Guadalquivir, Tinto y Odiel.

Otra característica que se puede resaltar en el Golfo de Cádiz es la existencia de zonas de afloramiento en los cabos de San Vicente y Santa María, situados en la parte más occidental de esta zona y que además forman parte de la rama norte del afloramiento de Canarias (Cravo et al., 2003). Éstos se producen por el viento que domina sobre la zona, aunque en el cabo de Santa María es un proceso más a corto tiempo, derivado de cambios en el régimen de vientos (García et al., 2002), dando lugar a valores altos de producción biológica. Además, zonas como la desembocadura del río Guadalquivir y la bahía de Cádiz, presentan los valores más altos de producción primaria de esta cuenca (Navarro y Ruiz, 2006).

Por tanto, este conjunto de características hidrodinámicas, junto a los cambios estacionales que se producen en esta zona (variación de la temperatura, precipitación, actividad biológica, etc.) determinan la dinámica de los gases efecto invernadero objeto de estudio.

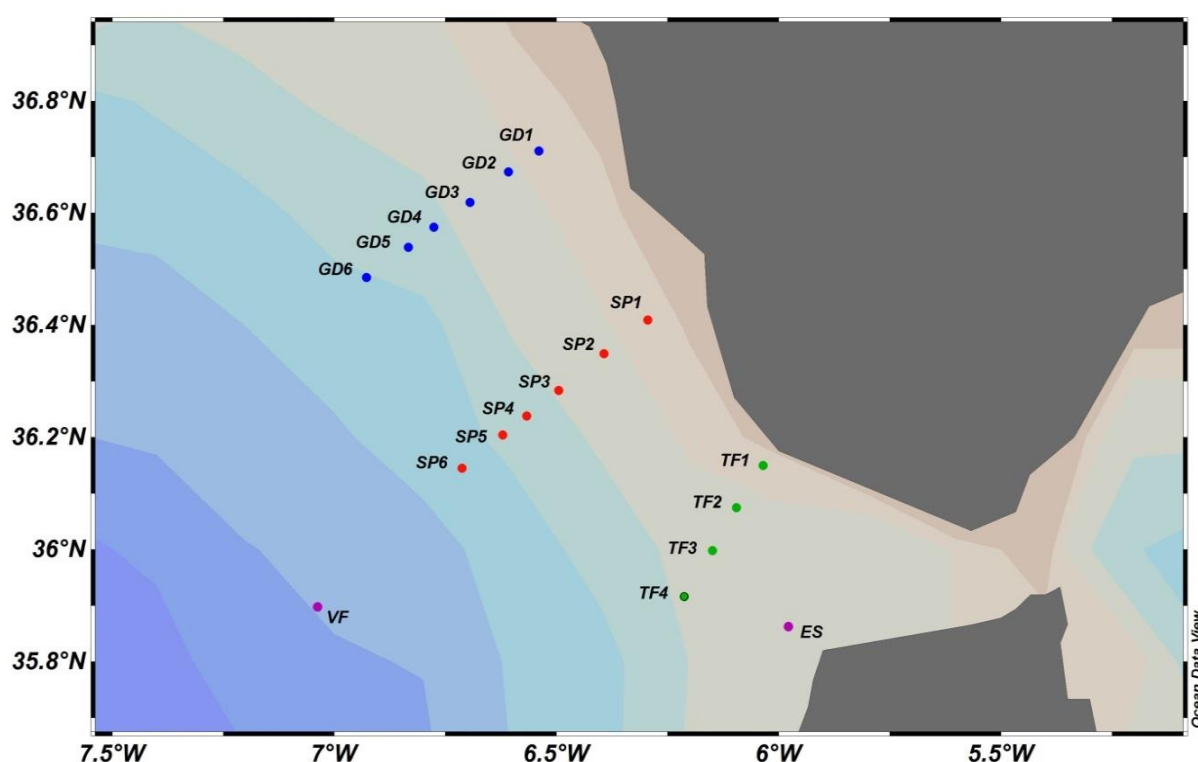
## **2.2. Muestreo**

Las muestras se tomaron durante la realización de las campañas STOCA, que tuvieron lugar en diciembre de 2014 y marzo y junio de 2015. Las dos primeras se hicieron a bordo del B/O Ángeles Alvariño, mientras que la última en el B/O Ramón Margalef.

Estas campañas son parte de un proyecto de monitorización del Instituto Español de Oceanografía (IEO), que tiene por objeto establecer los efectos del cambio global sobre la parte más oriental del Golfo de Cádiz (desde el estrecho de Gibraltar hasta la desembocadura del río Guadalquivir) basado en un muestreo sistemático de radiales o secciones definidas. Se trata de campañas multidisciplinarias en las que se obtienen muestras de agua y organismos, y se realiza el estudio de variables físico-químicas, de forma que se obtenga información sobre las características hidrodinámicas, la composición química y la distribución del plancton en el Golfo de Cádiz.



En cada una de las campañas, se han llevado a cabo tres secciones perpendiculares a costa, con diferentes estaciones de muestreo en cada uno y a determinadas profundidades. Estas secciones se localizan en la desembocadura del Guadalquivir, la desembocadura del Caño de Sancti Petri hacia el Atlántico y en el cabo de Trafalgar. Las radiales del Guadalquivir y de Sancti Petri tienen seis estaciones cada una, mientras que la de Trafalgar tiene cuatro puntos establecidos. No obstante, durante la realización de las campañas, se tomaron muestras de otras zonas, como es el volcán de fango San Petersburgo en la primera campaña y una estación perteneciente al transecto de Espartel en la segunda campaña (Figura 2).



*Figura 2.- Distribución de los transectos en la zona de estudio. Los puntos GD serían los correspondientes al Guadalquivir, SP para Sancti Petri, TF para el cabo de Trafalgar, VF para el volcán de fango y ES para la estación tomada del transecto de Espartel.*

En cada estación, se han realizado perfiles verticales de CTD-O<sub>2</sub>-LADCP y se tomaron muestras de agua a diferentes profundidades. Las muestras de agua se tomaron durante la subida de la roseta, una vez fijadas las profundidades en base a las variaciones de temperatura, salinidad, oxígeno, fluorescencia y turbidez.

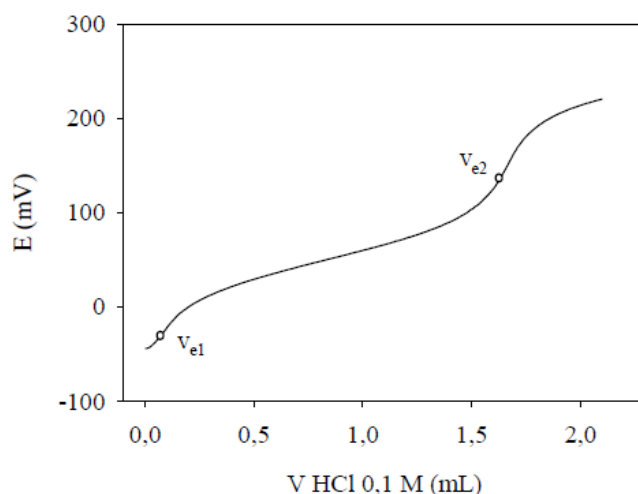
### 2.3. Análisis de las muestras

Para el cálculo de la concentración de  $\text{CO}_2$  se realizaron medidas de pH y AT con un valorador automático (Metrohm 905) provisto de un electrodo combinado de vidrio (Metrohm, ref 6.028.300) y calibrado previamente en la Escala Total. Como solución valorante se utilizó HCl 0,1 M, preparado en NaCl 0,7 M para evitar cambios importantes de la fuerza iónica durante la valoración. Se factorizó utilizando material de referencia suministrado por A. Dickson (Scripps Institution of Oceanography, University of California, San Diego, EEUU, Batch #128). Se analizaron muestras de 99,734 g por duplicado, tomadas con una pipeta de Knudsen de un frasco de vidrio de 500 mL.

AT se determinó a partir del segundo punto de equivalencia ( $V_{e2}$ ), y la concentración del ácido usado en la valoración ( $C_A$ ) y el volumen de muestra utilizado ( $V_0$ ):

$$AT = \frac{V_{e2} \cdot C_A}{V_0}$$

En la figura 3, se muestra a modo de ejemplo una curva de valoración típica de agua de mar. Se ha empleado una estrategia de valoración monotónica, con adiciones de ácido de 15  $\mu\text{L}$ , de forma que se obtiene un conjunto de medidas experimentales lo suficientemente elevado para aplicar técnicas diferenciales para la cuantificación de los puntos de equivalencia.



*Figura 3.-* Curva de valoración de una muestra de agua de mar con HCl 0,1 M. Se han marcado la posición de los 2 puntos de equivalencia del sistema del carbono inorgánico.

La concentración de carbono inorgánico disuelto (CID) y de sus diferentes especies se ha calculado a partir del pH y AT utilizando las constantes de disociación del carbónico propuestas por Lueker et al. (2000) para la Escala Total de pH mediante el programa CO2SYS (Pierrot et al., 2006).

Para el análisis de  $N_2O$  y  $CH_4$ , las muestras se tomaron por duplicado en frascos Winkler de 250 mL, intentando que no quedaran burbujas en su interior. A cada frasco se le añadió 250  $\mu$ L de cloruro de mercurio para inhibir procesos microbiológicos, y para prevenir el intercambio gaseoso con la atmósfera se sellaron con grasa Apiezon®. Las muestras se almacenaron en oscuridad para impedir reacciones fotoquímicas y se mantuvieron a temperatura constante hasta el momento de su análisis.

Las concentraciones de  $N_2O$  y  $CH_4$  disueltos se determinaron utilizando un cromatógrafo de gases Bruker® GC-450. El equipo se calibró diariamente con tres patrones estándar certificados por Abelló Linde. Las concentraciones de  $N_2O$  y  $CH_4$  fueron, respectivamente, 300 ppbv y 1800 ppbv en el primer patrón, 500 ppbv y 10000 ppbv en el segundo, y 2000 ppbv y 100000 ppbv en el tercero.

Para su análisis se tomaron unos 25 mL de muestra mediante el uso de una jeringa de cristal (Agilent P/N 5190-1547) de 50 mL. Esta operación se realizó por duplicado para cada frasco Winkler. Una vez que la jeringa es pesada para conocer el volumen exacto de la muestra, se inyectan aproximadamente 25 mL del primer patrón (300 ppbv de  $N_2O$  y 1800 ppbv de  $CH_4$ ) para realizar la equilibración. Para ello, se agita la jeringa durante 5 minutos (VIBROMATIC Selecta) y se deja reposar para alcanzar una situación de equilibrio. Tras esta operación, el gas es inyectado en el cromatógrafo de gases.

Las medidas del óxido nitroso y del metano, se producen simultáneamente y por duplicado. Este análisis simultáneo de  $N_2O$  y  $CH_4$  se debe a la configuración del instrumento. Una válvula eléctrica permite la inyección de la muestra en dos *loops* conectados a diferentes columnas cromatográficas y detectores.

Para el  $N_2O$  se usa como gas portador una mezcla de  $Ar/CH_4$  (95%/5%) con un caudal de 10 mL  $min^{-1}$ , columnas capilares de tipo Hayesep N (80/100, 0.5 m por 1/8 pulgada de acero inoxidable) y Hayesep D (2.0 m por 1/8 de pulgada de acero inoxidable) y un detector de captura de electrones  $^{63}Ni$  que funciona a 350°C. Para la cuantificación del  $CH_4$ , se utiliza  $N_2$  como gas portador con un flujo de 10 mL  $min^{-1}$ , columnas capilares tipo Hayesep N

(80/100, 0.5 m por 1/8 pulgada de acero inoxidable) y Porapak QS (80/100, 1.0 m por 1/8 de pulgada de UM) y un detector de ionización de llama que opera a 300°C, utilizando un flujo de 300 mL min<sup>-1</sup> de aire y 30 mL min<sup>-1</sup> de hidrógeno.

La concentración de gases en el agua se calcula a través de las medidas realizadas sobre el espacio de cabeza de las muestras, usando las solubilidades propuestas por Weiss y Price (1980) para el N<sub>2</sub>O, y por Wiesenburg y Guinasso (1979) para el CH<sub>4</sub>. Los valores de saturación de N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>, expresados en %, se calcularon como la relación de la concentración de gas disuelto y su solubilidad en el agua.

## 2.4. Cálculo de flujos con la atmósfera

Para la estimación de los flujos de CO<sub>2</sub> en la interfase atmósfera-océano en las zonas de estudio se utilizó la siguiente expresión:

$$F = K \cdot \alpha \cdot \Delta p\text{CO}_2$$

Siendo  $k$  (cm h<sup>-1</sup>) la velocidad de transferencia del gas,  $\alpha$  (mol L<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>) el coeficiente de solubilidad y  $\Delta p\text{CO}_2$  (atm) la diferencia de  $p\text{CO}_2$  entre el agua y la atmósfera, tomando como referencia para esta última, los promedios mensuales de concentración en cada campaña, adquiridos a través de National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>). El coeficiente de solubilidad se ha calculado teniendo en cuenta la expresión propuesta por Weiss y Price (1974).

A su vez, los flujos de N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> en la interfase atmósfera-océano, se estiman utilizando la expresión siguiente:

$$F = K (C_w - C^*)$$

Donde  $C_w$  (mol L<sup>-1</sup>) es la concentración del gas en el agua, y  $C^*$  (mol L<sup>-1</sup>) la solubilidad del gas, es decir, la concentración del gas en el agua que se encuentra en equilibrio con la atmósfera. Los valores de  $C^*$  se calcularon a partir de expresiones empíricas que dependen de la concentración del gas en la atmósfera, la temperatura y la salinidad de la muestra:

$$C^* = \alpha \cdot X_G (1 - P_S)$$

Siendo  $\alpha$  ( $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ) el coeficiente de solubilidad,  $X_G$  la fracción molar del gas en la atmósfera, y  $P_S$  (atm) la presión de vapor del agua de mar, que se obtiene a partir de la temperatura y salinidad. Para determinar los coeficientes de solubilidad, se han utilizado las expresiones propuestas por Weiss y Price (1980) para el  $\text{N}_2\text{O}$  y la de Weisenburg y Guinasso (1979) para el  $\text{CH}_4$ . Los valores de  $X_G$  se han obtenido a través de Carbon Dioxide Information Analysis Center ([http://cdiac.ornl.gov/pns/current\\_ghg.html](http://cdiac.ornl.gov/pns/current_ghg.html)).

La velocidad de transferencia ( $k$ ) está muy influenciada por los datos de velocidad del viento y además varía según la zona de estudio, si son sistemas costeros o zonas oceánicas, existiendo diferentes parametrizaciones propuestas por distintos autores. En estos estudios se utilizó la parametrización propuesta por Wanninkhof (1992) para océano abierto:

$$K = 0.31 \cdot u^2 \left( \frac{Sc}{660} \right)^{-0.5}$$

Donde  $u$  es la velocidad del viento a 10 m de altura ( $\text{m s}^{-1}$ ) y  $Sc$  es el número de Schmidt para el agua de mar. 660 es el valor medio global de  $Sc$  en el agua de mar a  $20^\circ\text{C}$ . Los datos de velocidad del viento,  $u$  ( $\text{m s}^{-1}$ ), proceden de la estación meteorológica situada a bordo del buque.

## 2.5. Análisis estadístico

Se han realizado análisis de varianza (ANOVA) para comparar las medias de las variables experimentales en las tres campañas y comprobar así si existían diferencias significativas entre ellos.



### 3. RESULTADOS

Los resultados se presentan diferenciando entre las variables oceanográficas, las variables bioquímicas, las concentraciones de los gases de efecto invernadero y sus flujos a la atmósfera para cada uno de las secciones estudiadas (Guadalquivir, Sancti Petri y Trafalgar) en las distintas campañas.

#### 3.1. Variables oceanográficas

Las variables oceanográficas consideradas son la temperatura y la salinidad, cuyos valores medios en la columna de agua para cada sección y en las diferentes campañas se muestran en la Tabla 1.

*Tabla 1.- Valores medios y desviación estándar de temperatura y salinidad en las secciones de Guadalquivir, Sancti Petri y Trafalgar para STOCA 4 (diciembre 2014), STOCA 5 (marzo 2015) y STOCA 6 (junio 2015).*

Sección	Campaña	Temperatura (°C)	Salinidad
Guadalquivir	STOCA 4	17,2 ± 1,3	36,29 ± 0,27
	STOCA 5	14,4 ± 0,9	36,04 ± 0,85
	STOCA 6	17,8 ± 3,1	36,26 ± 0,17
Sancti Petri	STOCA 4	17,2 ± 1,3	36,31 ± 0,23
	STOCA 5	14,5 ± 0,9	36,07 ± 0,20
	STOCA 6	17,9 ± 3,0	36,35 ± 0,23
Trafalgar	STOCA 4	16,9 ± 1,0	36,53 ± 0,35
	STOCA 5	14,7 ± 0,6	36,19 ± 0,22
	STOCA 6	17,3 ± 2,5	36,45 ± 0,32

##### 3.1.1. Guadalquivir

Las temperaturas más bajas se observan durante la campaña de primavera, seguidas de las de invierno y las de verano (Tabla 1). Cabe destacar las elevadas temperaturas registradas durante invierno, que aunque el muestreo se realizó en diciembre, el valor medio es sólo 0,6 °C inferior al registrado en verano. La salinidad presenta la misma tendencia que la temperatura con valores más bajos en primavera. Las diferencias de las temperaturas y

salinidades entre las campañas de verano e invierno con respecto a la de primavera son estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ).

En la figura 4 se muestra la variación que experimentan estas variables a lo largo de la sección. En el caso de la temperatura, presentan todas las campañas el mismo comportamiento, una disminución hacia aguas profundas con una termoclina situada a unos 100 m. En invierno y primavera se observa un aumento de la temperatura superficial hacia zonas distales, mientras que en verano se aprecia la existencia de una termoclina estacional y un aumento hacia la costa. Para la salinidad, existe un aumento con la profundidad, así como una disminución en las estaciones más cercanas a costa en invierno y primavera como consecuencia de los aportes del Guadalquivir.

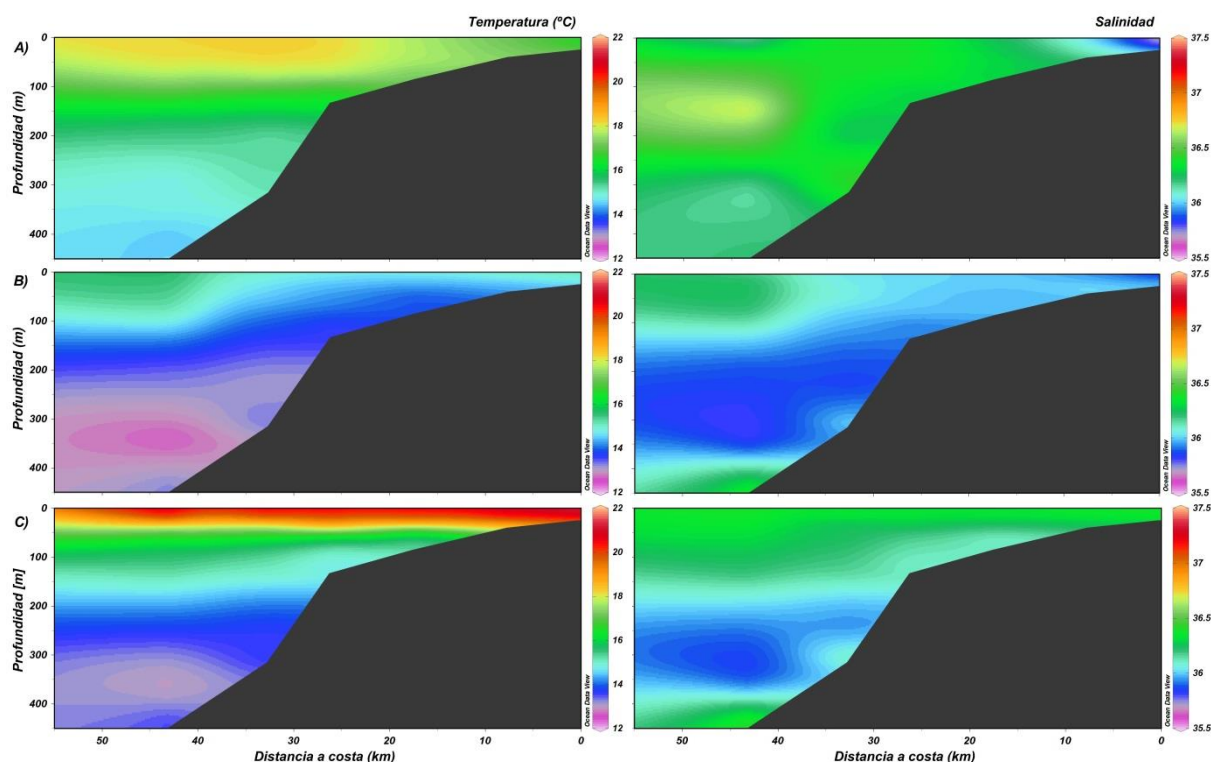


Figura 4.- Variaciones de la temperatura (°C) y salinidad para la sección de Guadalquivir: A) STOCA 4 (diciembre 2014), B) STOCA 5 (marzo 2015) y C) STOCA 6 (junio 2015).

### 3.1.2. Sancti Petri

En la sección de Sancti Petri, tanto la temperatura como la salinidad (Tabla 1) siguen un comportamiento similar al encontrado en el Guadalquivir, presentando también sus medias diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre invierno y verano con respecto a la primavera.

Puede observarse la presencia de la termoclina a profundidades próximas a 100 m, así como un aumento de la temperatura superficial hacia zonas distales en invierno y primavera.



En verano se aprecia la termoclina estacional y el aumento de sus valores hacia costa. En general, la salinidad aumenta con la profundidad, aunque es destacable la intrusión de una masa de agua más fría y con menor salinidad a profundidades comprendidas entre 300 y 400 m.

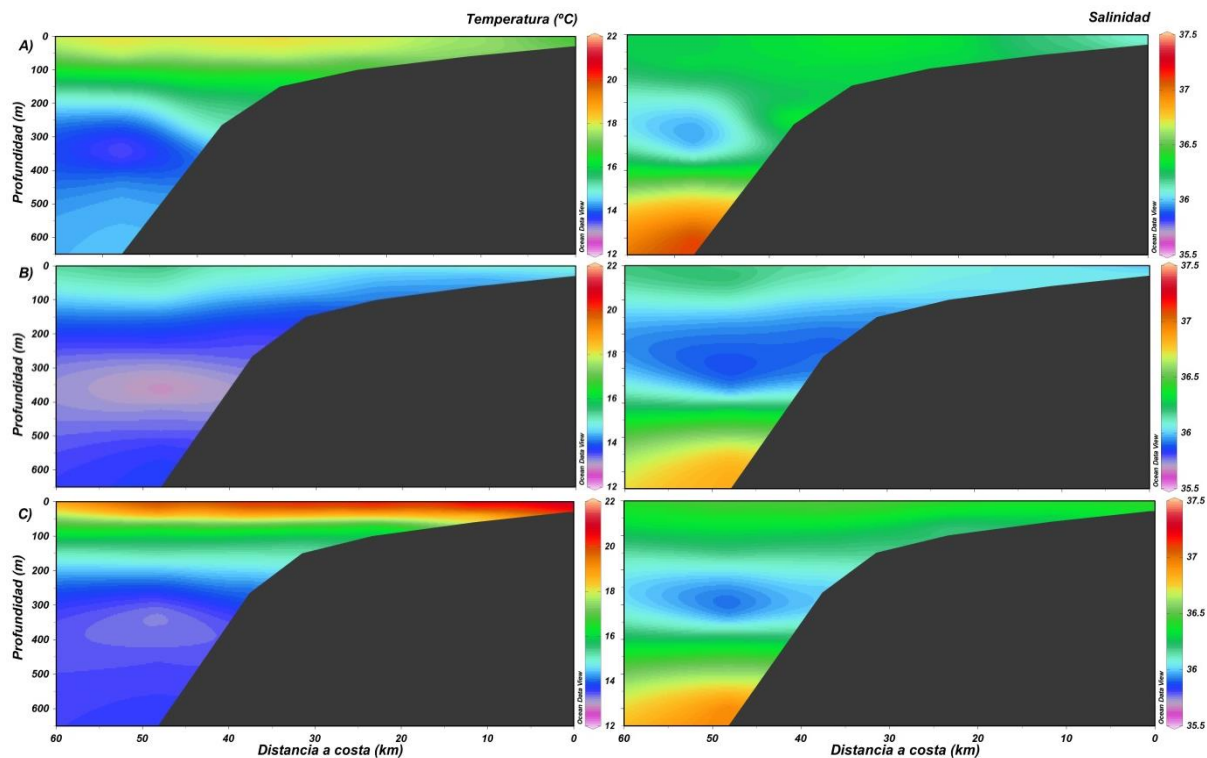


Figura 5.- Variaciones de la temperatura (°C) y salinidad para la sección de Sancti Petri: A) STOCA 4 (diciembre 2014), B) STOCA 5 (marzo 2015) y C) STOCA 6 (junio 2015).

### 3.1.3. Trafalgar

Tanto la temperatura como la salinidad presentan valores mínimos en primavera y máximos en invierno y verano, aunque más altos para esta última (Tabla 1). Ambas variables presentan diferencias significativas entre sus medias en todas las campañas ( $p < 0,05$ ), no siendo estadísticamente igual entre invierno y verano.

Con la distancia a costa, temperatura y salinidad tienden a aumentar en las tres campañas (Figura 6), no siendo tan acusada la termoclina estacional en verano. La termoclina permanente se encuentra menos estructurada que en las otras secciones, y se detecta la presencia de aguas con salinidades mayores a 37 en las zonas más profundas.

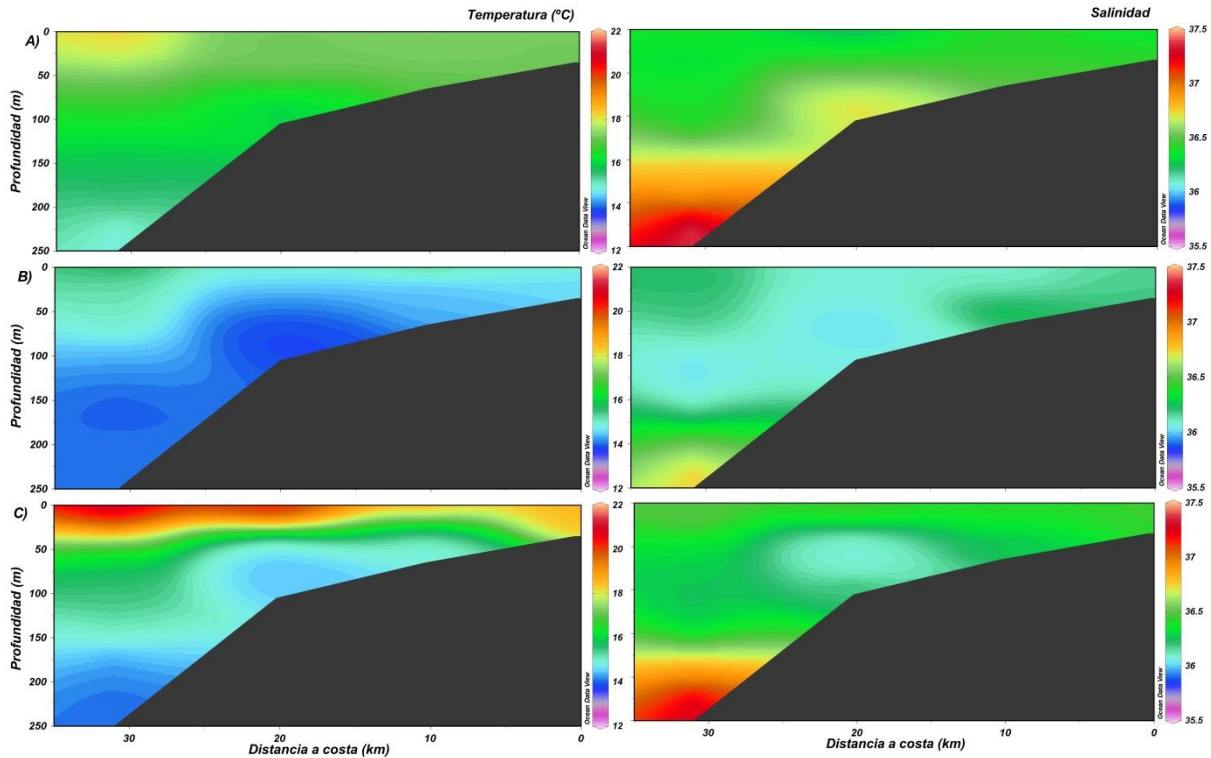


Figura 6.- Variaciones de la temperatura (°C) y salinidad para la sección de Trafalgar: A) STOCA 4 (diciembre 2014), B) STOCA 5 (marzo 2015) y C) STOCA 6 (junio 2015).

### 3.1.4. Volcán de fango

Durante la primera campaña, se tomaron muestras en la columna de agua sobre el volcán de fango “San Petersburgo”.

La temperatura y salinidad muestran una distribución similar (Figura 7), disminuyen con la profundidad, con unas variaciones de superficie a fondo de 19,1 a 10,1 °C y de 36,6 a 35,6 respectivamente. A unos 700 metros se observa un ligero aumento en ambas variables, y vuelve a disminuir.

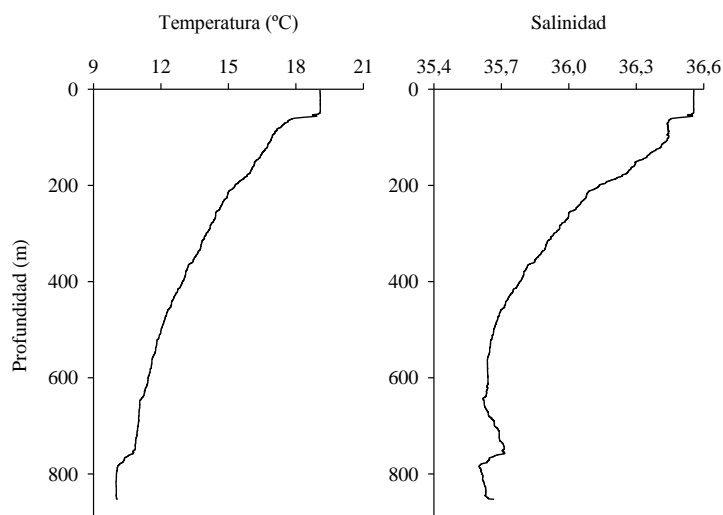


Figura 7.- Perfiles verticales de la temperatura (°C) y salinidad en el volcán de fango durante la STOCA 4 (diciembre 2014).

### 3.2. Variables bioquímicas

En la tabla 2 se muestran los valores medios de pH, oxígeno disuelto (OD), alcalinidad total (AT) y clorofila. También se presentan los valores calculados de carbono inorgánico disuelto (CID) obtenidos a partir de AT y pH.

*Tabla 2.- Valores medios y desviación estándar de pH, oxígeno disuelto (OD), alcalinidad total (AT), carbono inorgánico disuelto (CID) y clorofila en las secciones de Guadalquivir (GD), Sancti Petri (SP) y Trafalgar (TF), durante la STOCA 4 (ST4), STOCA 5 (ST5) y STOCA 6 (ST6).*

Sección	Campaña	pH	OD ( $\mu\text{M}$ )	AT ( $\mu\text{M}$ )	CID ( $\mu\text{M}$ )	Clorofila* ( $\mu\text{g/L}$ )
GD	ST 4	$8,06 \pm 0,05$	$219,0 \pm 18,9$	$2365,9 \pm 39,2$	$2101,1 \pm 45,3$	$0,32 \pm 0,32$
	ST 5	$8,11 \pm 0,08$	$224,0 \pm 35,2$	$2402,9 \pm 29,6$	$2106,1 \pm 46,0$	$0,59 \pm 0,57$
	ST 6	$7,92 \pm 0,06$	$219,5 \pm 21,8$	$2320,4 \pm 32,3$	$2092,8 \pm 35,5$	$0,24 \pm 0,31$
SP	ST 4	$8,00 \pm 0,04$	$224,7 \pm 21,2$	$2377,9 \pm 47,0$	$2149,8 \pm 45,3$	$0,31 \pm 0,23$
	ST 5	$7,97 \pm 0,06$	$226,2 \pm 34,5$	$2389,4 \pm 30,0$	$2170,2 \pm 33,5$	$0,45 \pm 0,37$
	ST 6	$7,97 \pm 0,06$	$216,8 \pm 25,0$	$2326,2 \pm 36,3$	$2074,4 \pm 36,6$	$0,18 \pm 0,22$
TF	ST 4	$7,95 \pm 0,11$	$206,8 \pm 28,7$	$2409,0 \pm 41,0$	$2147,6 \pm 41,9$	$0,29 \pm 0,15$
	ST 5	$7,96 \pm 0,05$	$225,7 \pm 33,5$	$2387,0 \pm 40,0$	$2172,0 \pm 38,0$	$0,89 \pm 0,52$
	ST 6	$7,97 \pm 0,05$	$193,6 \pm 40,8$	$2333,6 \pm 37,2$	$2091,0 \pm 51,4$	$0,41 \pm 0,44$

\* González-García, C. (comunicación personal)

#### 3.2.1. Guadalquivir

Todas las variables presentan la misma variación, unos valores más altos para primavera y bastante similares para invierno y verano, aunque un poco menores para esta última (Tabla 2). Tanto pH como AT presentan diferencias significativas entre sus medias ( $p < 0,05$ ), al contrario de lo que ocurre con CID, OD y clorofila ( $p > 0,05$ ).

En la figura 8 se muestra la variación longitudinal y con la profundidad que experimentan estas variables. No se incluye en la gráfica CID ya que se comporta de forma semejante a AT. El pH presenta su valor máximo en primavera y existe en las 3 campañas una disminución de sus valores con la profundidad. En primavera aumenta con la distancia a costa, al contrario de lo que ocurre en invierno y verano. AT tiende a aumentar con la profundidad, especialmente en invierno y primavera donde se detecta una masa de agua profunda con elevados valores.

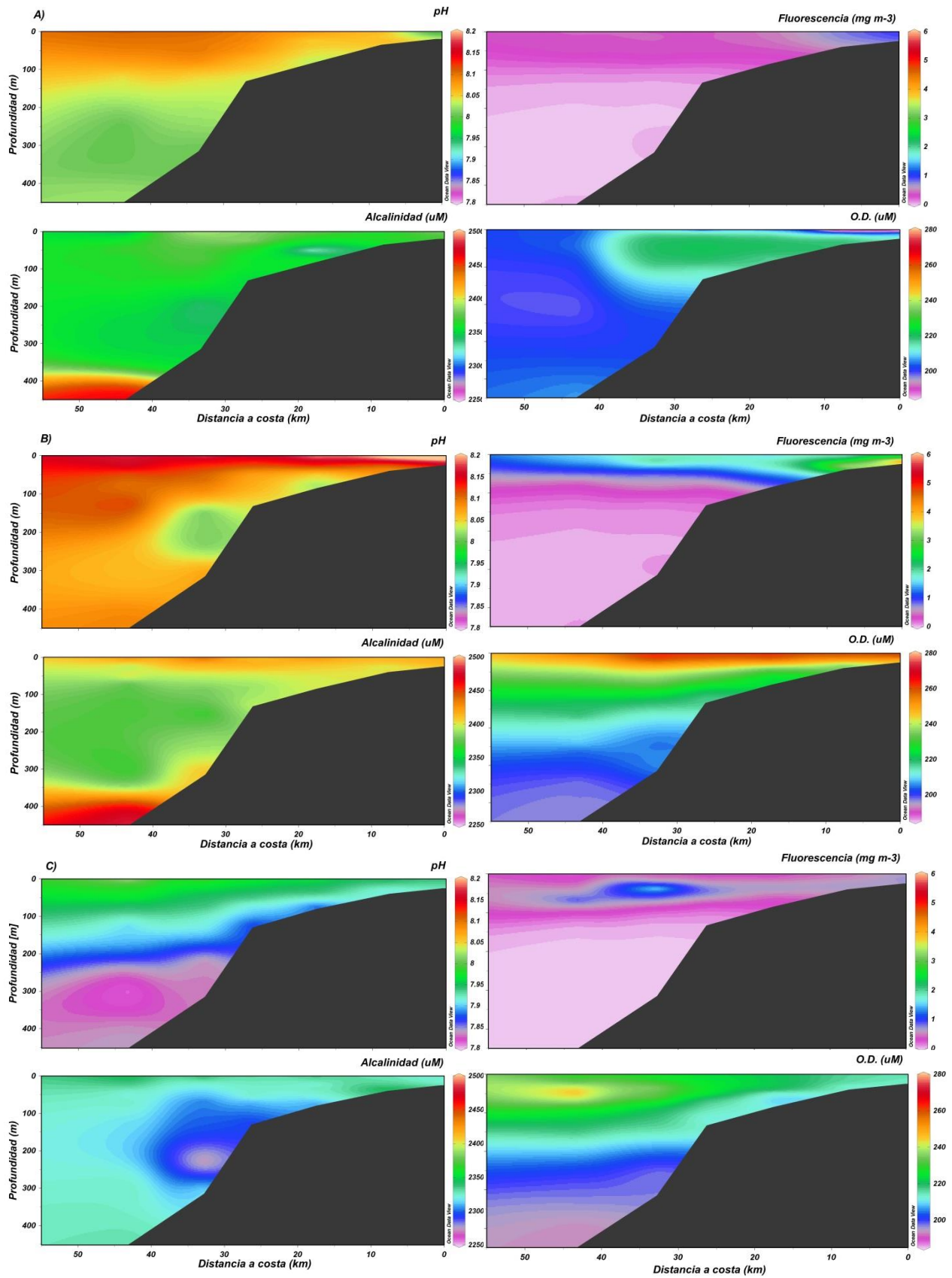


Figura 8.- Variaciones de pH, alcalinidad ( $\mu\text{M}$ ), fluorescencia ( $\text{mg m}^{-3}$ ) y oxígeno disuelto ( $\mu\text{M}$ ) para la sección de Guadalquivir: A) STOCA 4 (diciembre 2014), B) STOCA 5 (marzo 2015) y C) STOCA 6 (junio 2015).

Al analizar los valores para la fluorescencia y el oxígeno disuelto obtenidos de los sensores conectados al CTD, se observa como están directamente relacionados. Los valores mayores se aprecian en primavera, seguidos de verano e invierno, y con una disminución desde costa a mar abierto y hacia las zonas profundas, exceptuando el comportamiento observado en verano, donde se produce un máximo en las zonas más distales.

### **3.2.2. Sancti Petri**

Las variables bioquímicas en esta sección presentan sus mayores valores medios en la segunda campaña (Tabla 2), a excepción del pH que alcanza los valores máximos en invierno. Los valores medidos en verano son inferiores a los encontrados en invierno. Tanto pH, como AT, CID y clorofila presentan diferencias significativas entre sus medias ( $p < 0,05$ ), al contrario de lo que ocurre con el O.D ( $p > 0,05$ ).

El pH y AT permanecen prácticamente invariables en invierno y verano en lo que se refiere a su variación superficial, mientras que en verano disminuye a medida que nos alejamos de costa (Figura 9). Para las tres campañas se observa una disminución con la profundidad, seguida de un posterior aumento en las aguas más profundas. Tanto fluorescencia como OD, presentan valores más altos en zonas costeras y van disminuyendo hacia mar abierto, produciéndose también en ambas un descenso con la profundidad.

### **3.2.3. Trafalgar**

En general, los valores medios más altos para las variables analizadas tienen lugar en primavera, excepto AT cuyo máximo se encuentra en invierno (Tabla 2). A su vez, los valores de invierno son más altos que los de verano. Las variables pH, AT, CID y clorofila presentan diferencias significativas entre sus medias ( $p < 0,05$ ), no existiendo para OD ( $p > 0,05$ ).

El pH tiende a disminuir y AT a aumentar con la profundidad, aunque estos perfiles están alterados por la presencia de una masa de agua de diferentes características entre 300 y 400 m en la zona más distal (Figura 10). Con la distancia a la costa, pH y AT van aumentando para la primera campaña, hecho que para primavera y verano no se observa, ya que sus valores se mantienen relativamente constantes en las aguas superficiales. Fluorescencia y OD disminuyen hacia mar abierto y con la profundidad, aunque en primavera se observa un aumento en la zona más alejada de costa.

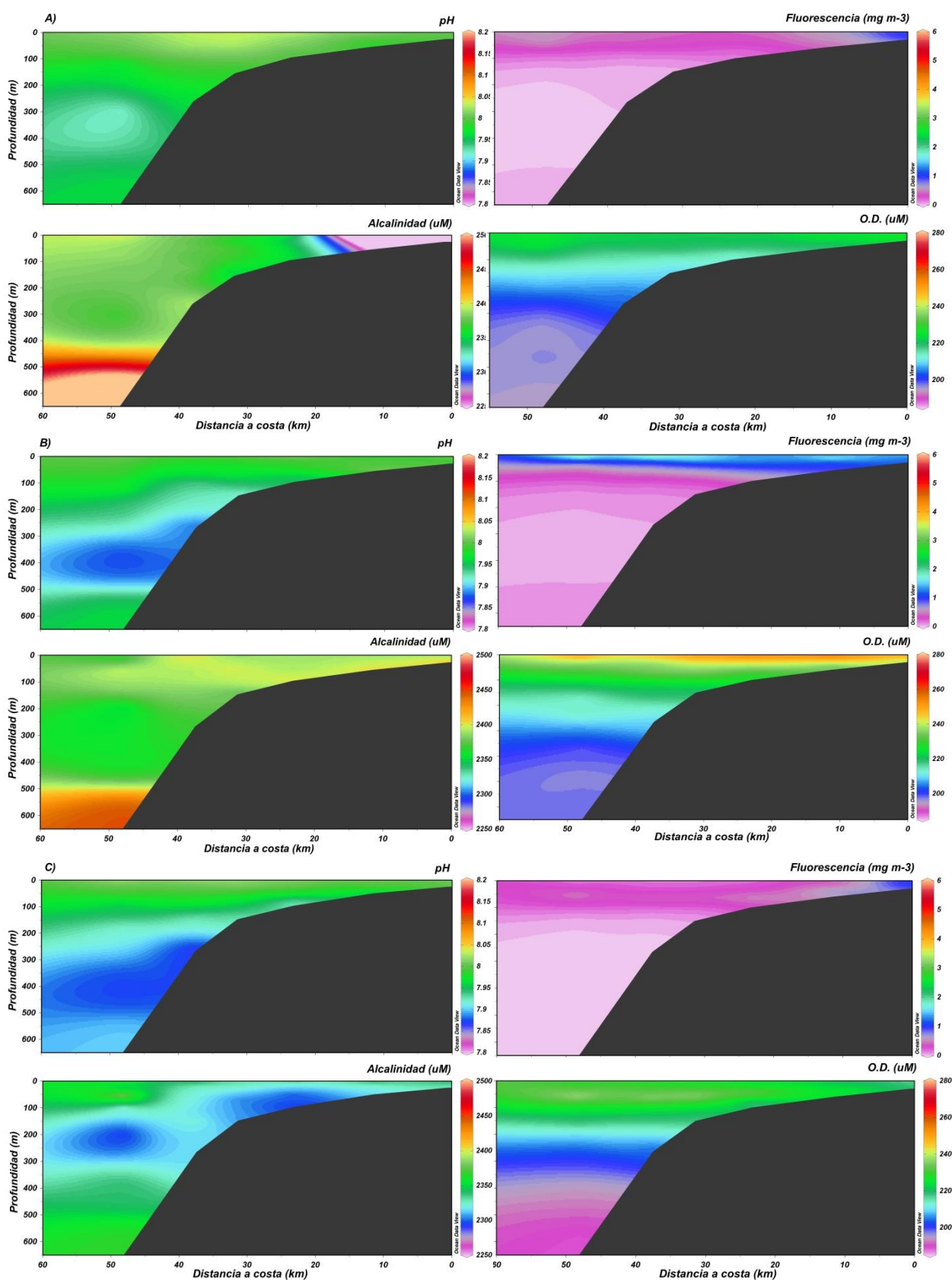


Figura 9.- Variaciones de pH, alcalinidad ( $\mu\text{M}$ ), fluorescencia ( $\text{mg m}^{-3}$ ) y oxígeno disuelto ( $\mu\text{M}$ ) para la sección de Sancti Petri: A) STOCA 4 (diciembre 2014), B) STOCA 5 (marzo 2015) y C) STOCA 6 (junio 2015).



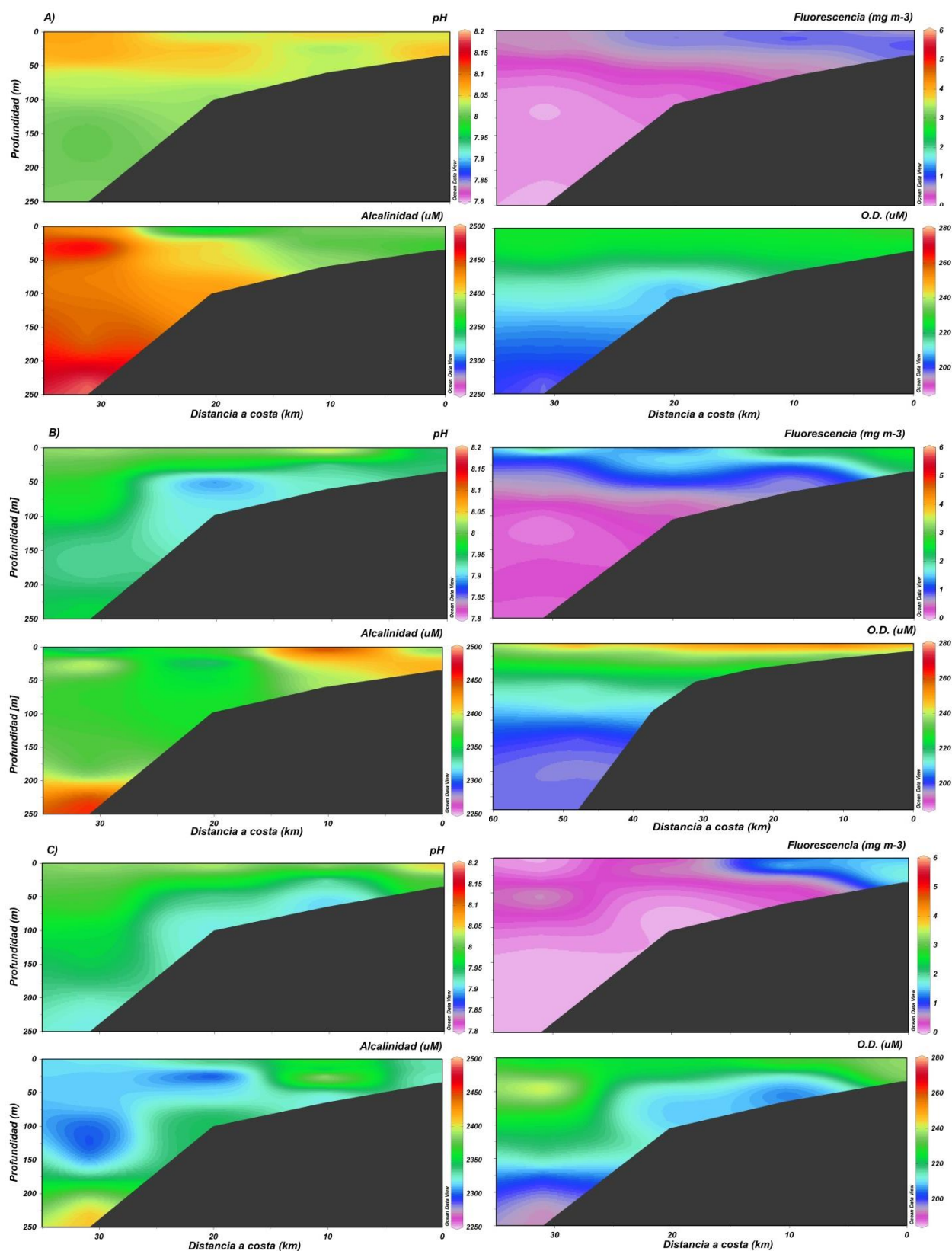
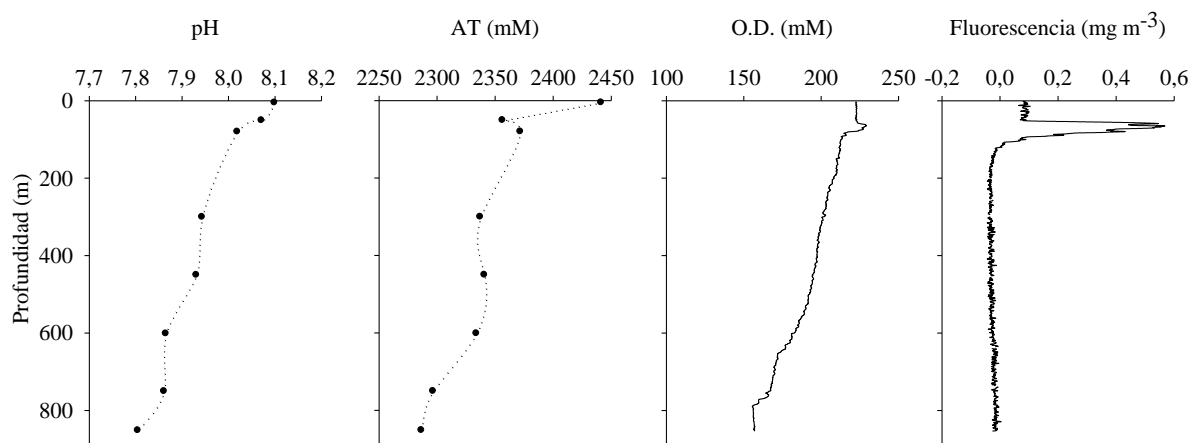


Figura 10.- Variaciones de pH, alcalinidad ( $\mu\text{M}$ ), fluorescencia ( $\text{mg m}^{-3}$ ) y oxígeno disuelto ( $\mu\text{M}$ ) para la sección de Trafalgar: A) STOCA 4 (diciembre 2014), B) STOCA 5 (marzo 2015) y C) STOCA 6 (junio 2015).

### 3.2.4. Volcán de fango

En esta estación todas las variables analizadas presentan el mismo comportamiento (Figura 11), disminuyen a medida que aumenta la profundidad. El pH varía de 8,1 a 7,8, AT de 2441,3 a 2286,5  $\mu\text{M}$ , el OD de 222,9 a 122,6  $\mu\text{M}$  y la fluorescencia presenta un máximo a los 100 metros de  $0,56 \text{ mg m}^{-3}$ .



*Figura 11.-* Perfiles verticales de pH, alcalinidad total (AT), oxígeno disuelto (OD) y fluorescencia con la profundidad en las inmediaciones del volcán de fango San Petersburgo durante la STOCA 4 (diciembre 2014).



### 3.3. Gases

En la tabla 3 se presentan los valores medios de  $p\text{CO}_2$  y de las concentraciones de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  encontrados en las 3 campañas.

Tabla 3.- Valores medios y desviación de  $p\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  (nM) y  $\text{CH}_4$  (nM) en las secciones de Guadalquivir, Sancti Petri y Trafalgar durante la STOCA 4 (diciembre 2014), STOCA 5 (marzo 2015) y STOCA 6 (junio 2015).

Sección	Campaña	$p\text{CO}_2$ ( $\mu\text{atm}$ )	$\text{N}_2\text{O}$ (nM)	$\text{CH}_4$ (nM)
Guadalquivir	STOCA 4	$380,4 \pm 44,8$	$8,53 \pm 1,00$	$10,90 \pm 1,68$
	STOCA 5	$302,1 \pm 60,0$	$10,30 \pm 0,99$	$9,03 \pm 2,53$
	STOCA 6	$453,0 \pm 40,4$	$9,43 \pm 1,64$	$10,66 \pm 1,79$
Sancti Petri	STOCA 4	$460,1 \pm 30,6$	$8,87 \pm 1,06$	$10,24 \pm 1,63$
	STOCA 5	$437,8 \pm 54,4$	$10,64 \pm 1,30$	$9,54 \pm 2,13$
	STOCA 6	$402,1 \pm 27,0$	$8,62 \pm 1,73$	$9,92 \pm 1,59$
Trafalgar	STOCA 4	$393,5 \pm 17,5$	$9,00 \pm 0,68$	$10,37 \pm 1,14$
	STOCA 5	$448,1 \pm 45,5$	$10,27 \pm 0,53$	$4,30 \pm 1,08$
	STOCA 6	$414,6 \pm 33,8$	$9,00 \pm 1,16$	$10,85 \pm 1,90$

#### 3.3.1. Guadalquivir

Los valores máximos de los gases en este transecto, se presentan en verano para el  $\text{CO}_2$ , en primavera para el  $\text{N}_2\text{O}$  y en invierno para el  $\text{CH}_4$  (Tabla 3). Las figuras 12, 13 y 14 muestran la distribución longitudinal y vertical del  $p\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  en cada una de las campañas. Para  $p\text{CO}_2$  se observa una disminución de sus valores hacia mar abierto y un aumento con la profundidad. El  $\text{N}_2\text{O}$  presenta mayor variación con la profundidad, aumentando su concentración hacia aguas profundas. En cambio, el  $\text{CH}_4$  varía más en las masas de agua superficiales, con un aumento de su concentración en las zonas menos profundas.

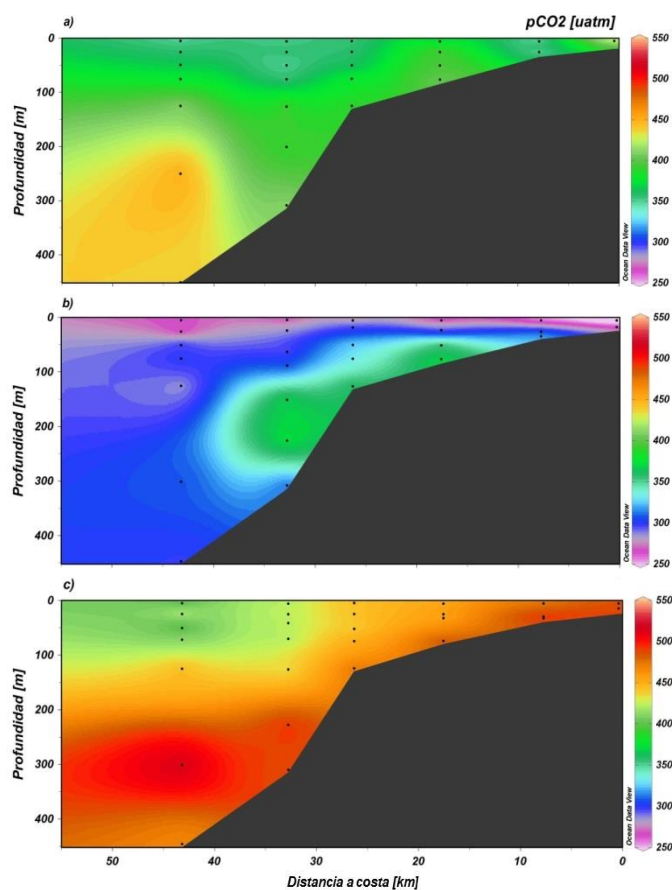
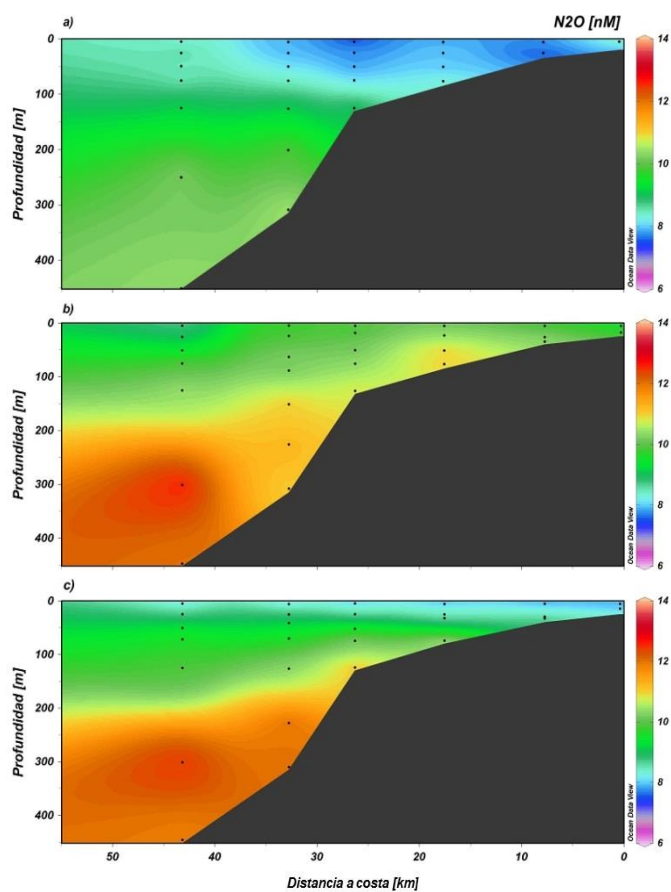


Figura 12.- Distribución de  $pCO_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) en la sección de Guadalquivir: a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).

Figura 13.- Distribución del  $N_2O$  (nM) en la sección de Guadalquivir: a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).



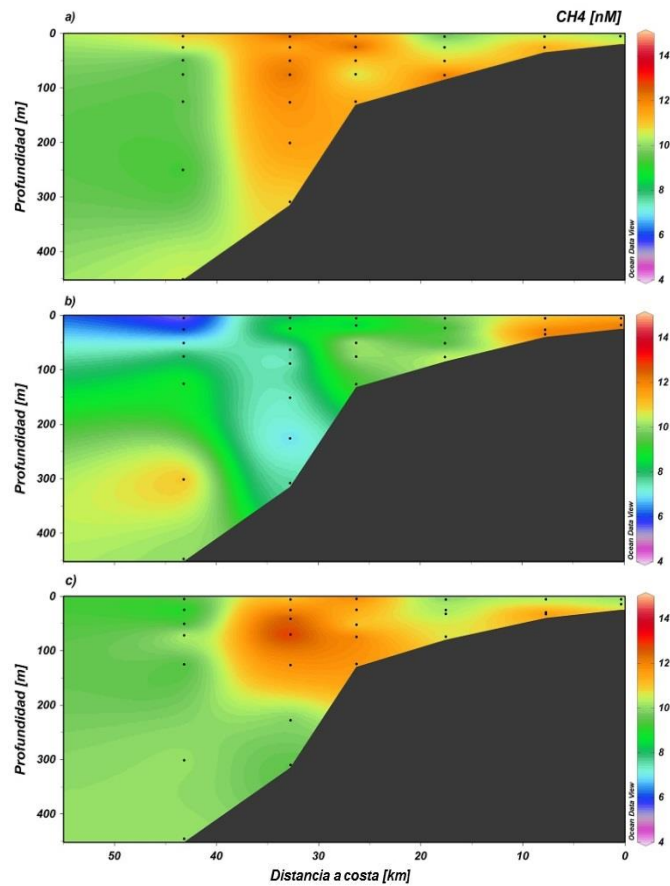


Figura 14.- Distribución del CH<sub>4</sub> (nM) en la sección de Guadalquivir, a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).

### 3.3.2. Sancti Petri

En esta sección, las concentraciones medias máximas tienen lugar en invierno para el pCO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub>, mientras que para el N<sub>2</sub>O ocurre en primavera (Tabla 2). Respecto a la distribución en el espacio (Figuras 15, 16 y 17), se aprecia un comportamiento similar a la sección anterior, aunque para pCO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O (Figura 15 y 16 respectivamente), los valores máximos no se producen en la zona más profunda, sino a 400 metros aproximadamente, además de una variación estacional de las concentraciones.

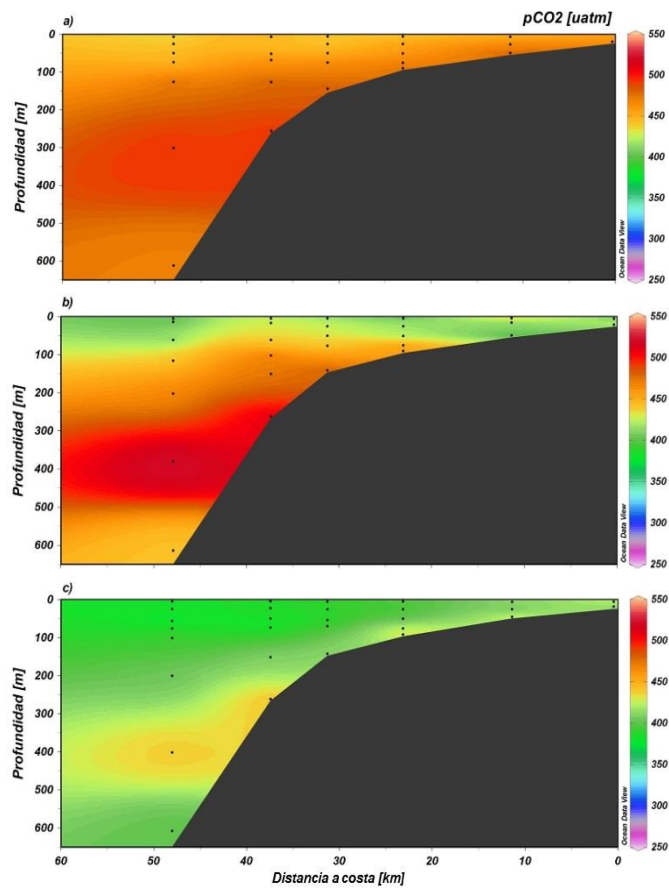
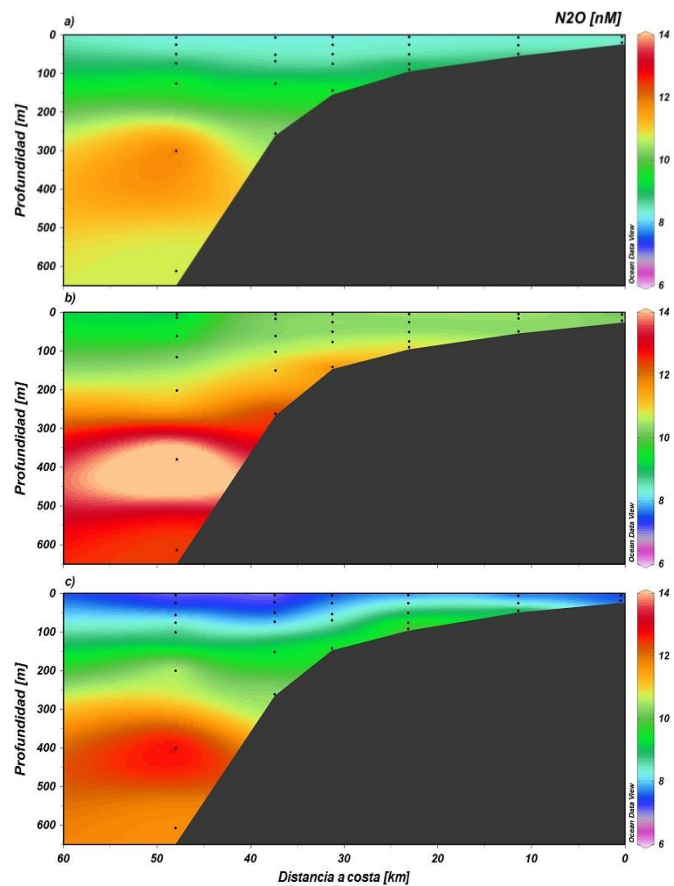


Figura 15.- Distribución del  $p\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) en la sección de Sancti Petri: a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).

Figura 16.- Distribución del  $\text{N}_2\text{O}$  (nM) en la sección de Sancti Petri: a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).



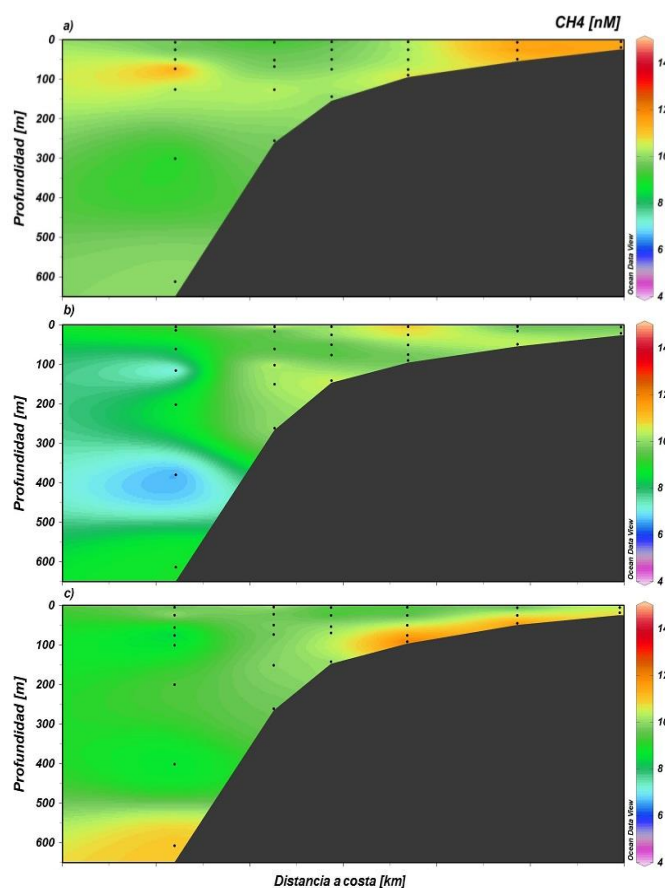


Figura 17.- Distribución del  $\text{CH}_4$  (nM) en la sección de Sancti Petri: a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).

### 3.3.3. Trafalgar

Tanto el  $\text{pCO}_2$  como el  $\text{N}_2\text{O}$  presentan sus máximas concentraciones en primavera (Tabla 2) y el  $\text{CH}_4$  en verano. El comportamiento de las mismas respecto a su distribución longitudinal y vertical es similar a los transectos anteriores, disminuyendo hacia mar abierto para  $\text{pCO}_2$  y  $\text{CH}_4$  y aumentando con la profundidad para  $\text{pCO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  (Figuras 18, 19 y 20), además de observarse una variación estacional.

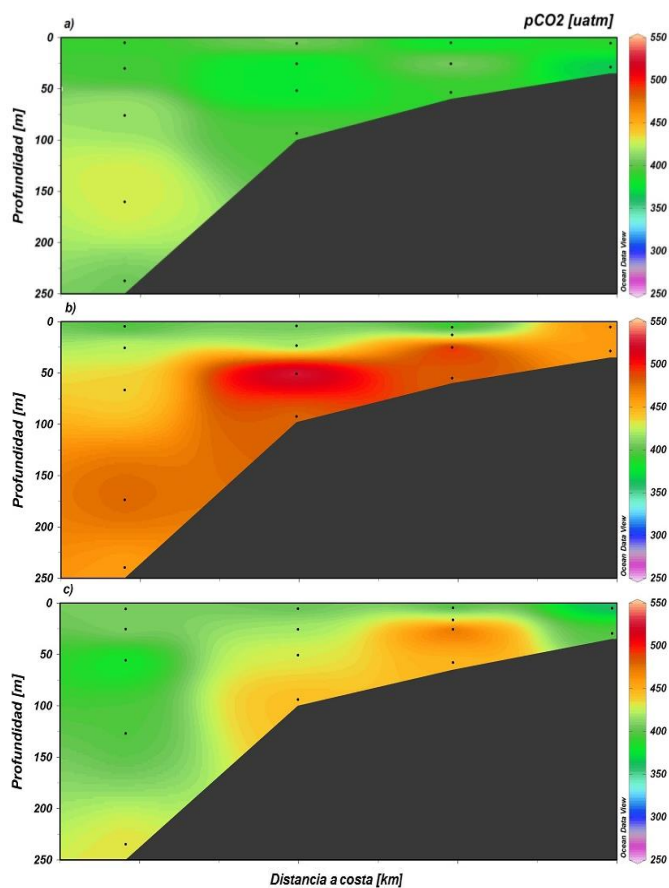
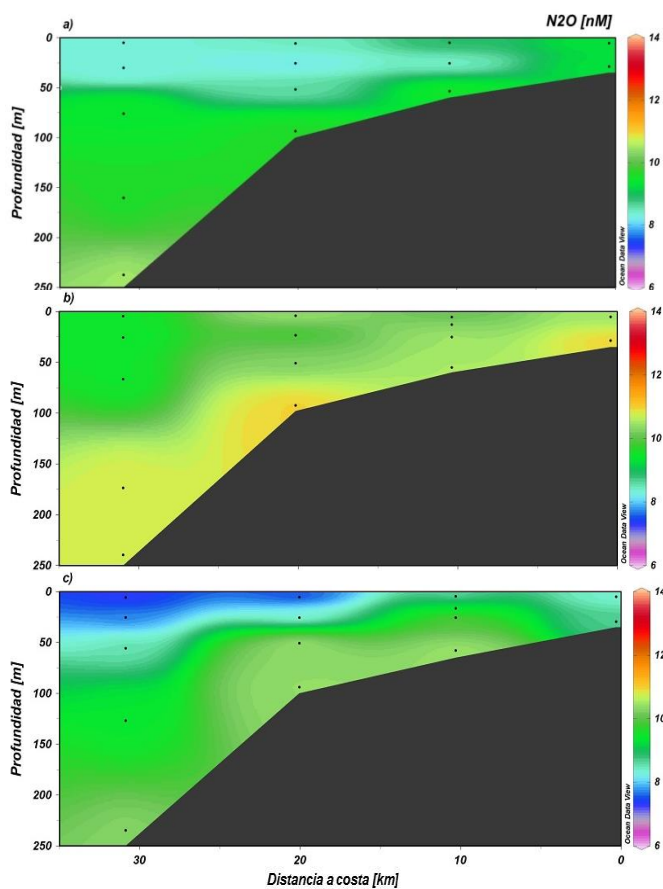


Figura 18.- Distribución del  $p\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ) en la sección de Trafalgar: a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).

Figura 19.- Distribución del  $\text{N}_2\text{O}$  (nM) en la sección de Trafalgar: a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).



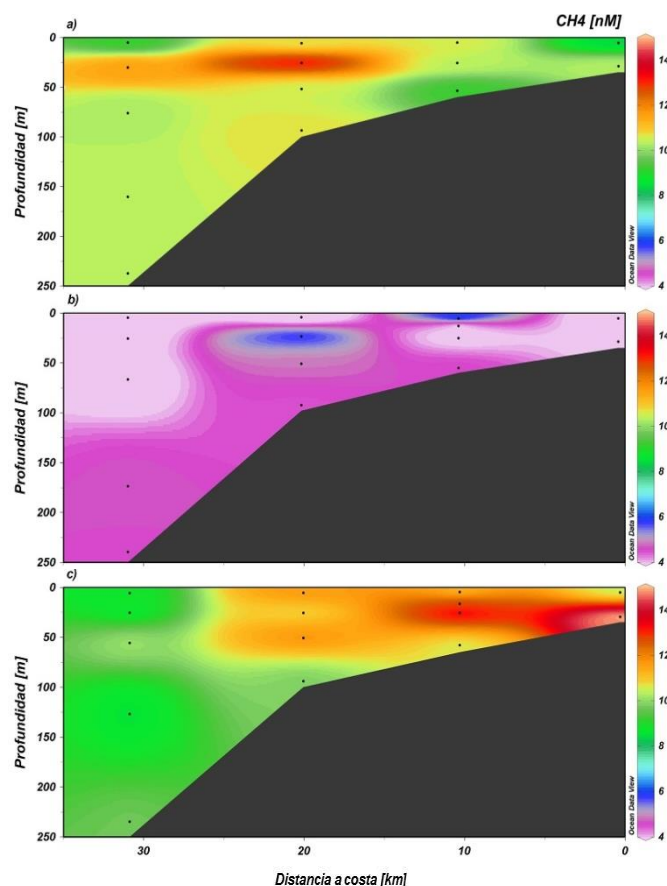


Figura 20.- Distribución del  $\text{CH}_4$  (nM) en la sección de Trafalgar: a) invierno (STOCA 4), b) primavera (STOCA 5) y c) verano (STOCA 6).

### 3.3.4. Volcán de fango

En esta estación,  $\text{pCO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  muestran un aumento con la profundidad (Figura 21), al contrario de lo que ocurre con el  $\text{CH}_4$  cuya concentración sufre diversas variaciones, primero un aumento, alcanzando un valor de 13,89 nM a unos 450 m, después disminuye bruscamente hasta los 6,57 nM a una profundidad de 600 m y por último vuelve a aumentar en la zona más profunda (850 m) hasta 13,54 nM.

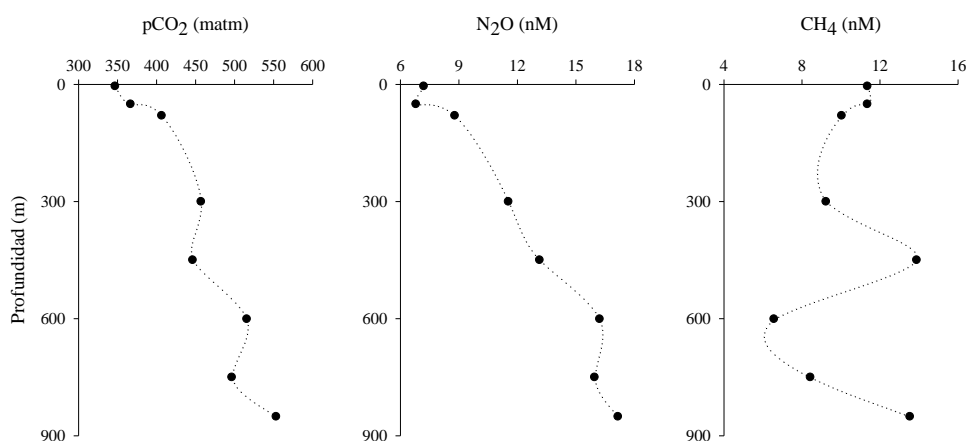


Figura 21.- Perfiles verticales de  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  en el volcán de fango San Petersburgo durante la STOCA 4.

### 3.4. Flujos de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>

La velocidad del viento condiciona los flujos de gases a través de la interfase agua-atmósfera. Ésta ha sido siempre mayor en la primera campaña, seguida de verano y primavera. Debido a la gran variabilidad observada entre los datos (Tabla 4), se ha optado por considerar los valores medios de velocidad del viento para cada campaña, siendo de 7,25 m s<sup>-1</sup> para invierno, de 5,85 m s<sup>-1</sup> para primavera y de 7,57 m s<sup>-1</sup> para verano. En la figura 22, se representan las rosas de los vientos en cada campaña, con vientos predominantes en dirección sur o sureste, no superando en ningún caso los 20 m s<sup>-1</sup>.

Tabla 4.- Velocidad del viento (m s<sup>-1</sup>) y flujos medios obtenidos para CO<sub>2</sub> (mmol m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>), N<sub>2</sub>O (μmol m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>) y CH<sub>4</sub> (μmol m<sup>-2</sup>d<sup>-1</sup>) en los transectos de Guadalquivir, Sancti Petri y Trafalgar durante la STOCA 4 (ST4), STOCA 5 (ST5) y STOCA 6 (ST6).

Sección	Campaña	Velocidad viento (m/s)	Flujos		
			CO <sub>2</sub> (mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> O (μmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (μmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
GD	ST4	10,19 ± 2,55	-4,05	-0,31	17,65
	ST5	2,97 ± 1,18	-14,13	2,07	15,86
	ST6	6,32 ± 1,51	5,65	3,05	36,18
SP	ST4	9,05 ± 5,06	4,42	0,78	24,23
	ST5	3,96 ± 1,48	1,32	3,53	18,24
	ST6	3,17 ± 1,78	0,28	0,02	31,63
TF	ST4	5,80 ± 1,62	-2,14	2,51	18,38
	ST5	4,03 ± 1,76	0,81	3,19	4,35
	ST6	4,89 ± 2,10	-1,52	2,06	29,78

Los flujos estimados de N<sub>2</sub>O presentan sus valores más elevados en primavera, seguidos de invierno y verano (Tabla 4), a excepción del flujo en Guadalquivir, cuyo máximo ocurre en verano y además se produce un flujo negativo en invierno. Para CH<sub>4</sub> se observa el mismo comportamiento en las diferentes secciones consideradas, valores más elevados en verano y menores en primavera. En el caso del CO<sub>2</sub>, los flujos medios estimados son más variables, ya que resultan ser negativos o positivos, actuando así el océano como sumidero de este gas o de fuente a la atmósfera, como ocurre en la sección de Sancti Petri.



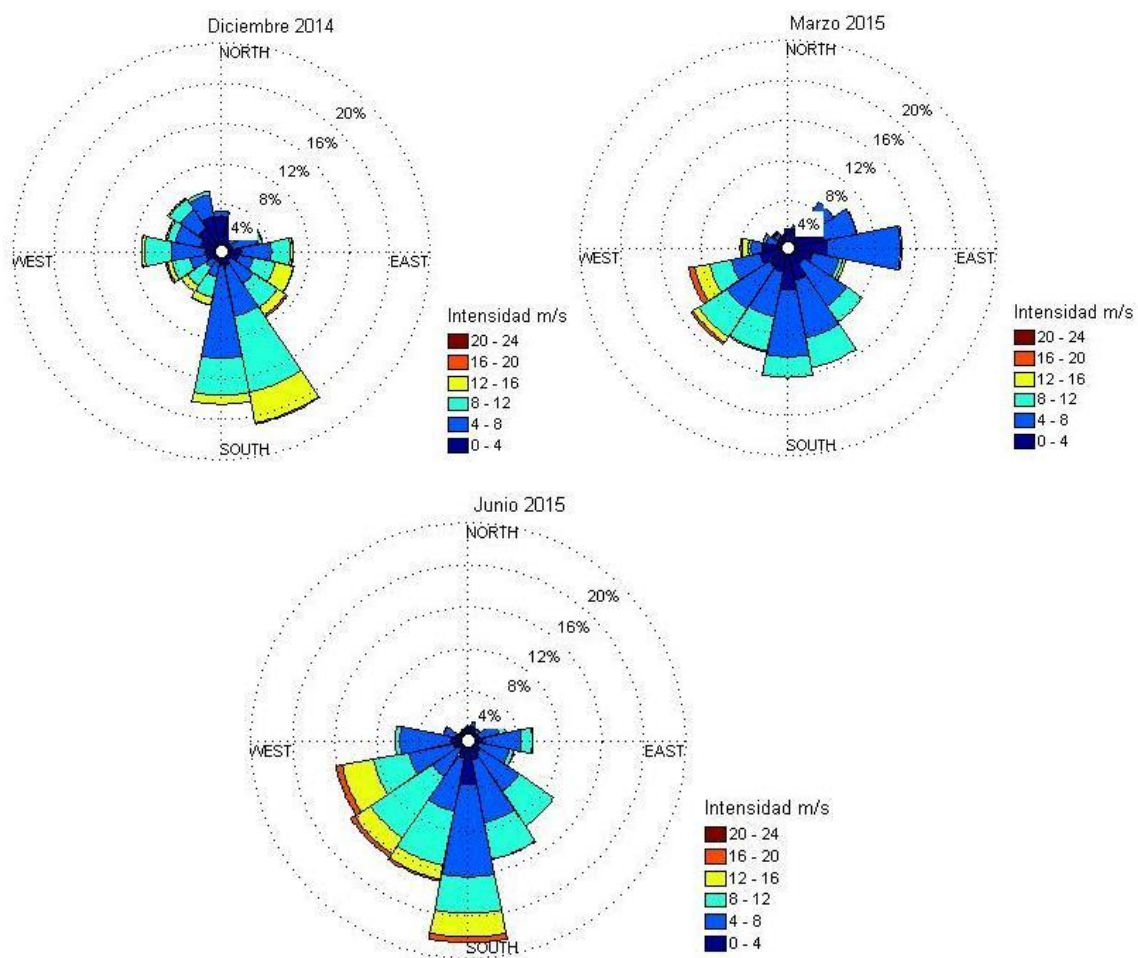


Figura 22.- Rosa de los vientos mostrando la dirección y velocidad predominante durante la STOCA 4 (Diciembre 2014), STOCA 5 (Marzo 2015) y STOCA 6 (Junio 2015).



## 4. DISCUSIÓN

### 4.1. Hidrografía del Golfo de Cádiz

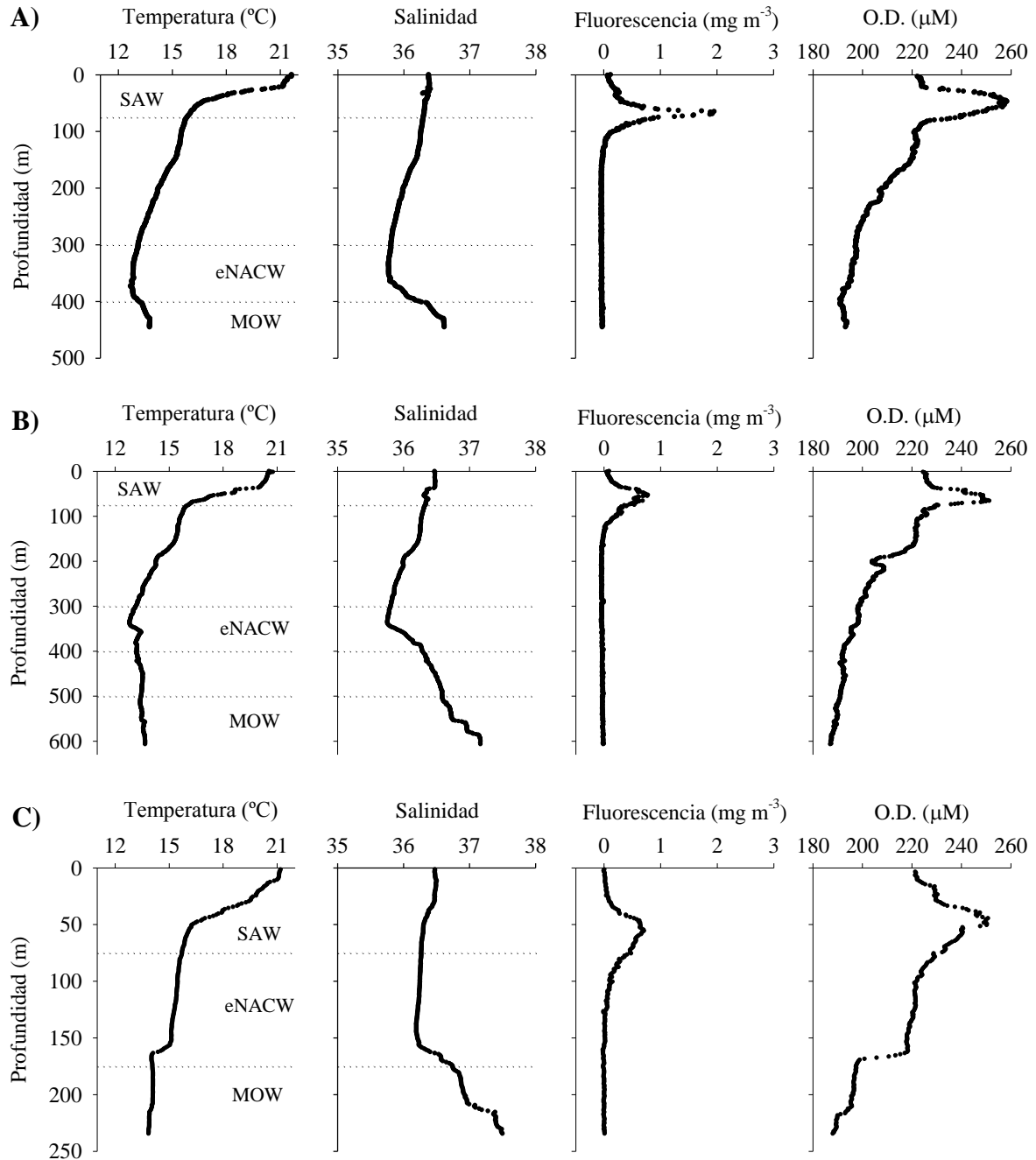
El intercambio de masas de aguas atlántica y mediterránea a través del estrecho de Gibraltar determina las características hidrográficas de la zona oriental del golfo de Cádiz.

En la figura 23, se presentan los perfiles verticales de temperatura, salinidad, fluorescencia y OD obtenidos en las estaciones más profundas de las diferentes secciones para la campaña realizada en junio. Estos perfiles muestran la existencia de una termoclina bien marcada a una profundidad de unos 75 metros y que delimita la zona fótica. Por encima de esta profundidad, se observan máximos de fluorescencia y OD asociados a la actividad del fitoplancton.

En las tres secciones, tanto los perfiles de temperatura como de salinidad, presentan variaciones similares a grandes profundidades. Ambas variables primero experimentan una disminución entre los 100 y 400 m aproximadamente, para posteriormente aumentar a los 500 m de profundidad. En Trafalgar también se observa este último aumento pero a menores profundidades, a partir de unos 175 m. El estudio de las variaciones de temperatura y salinidad en la columna de agua permite distinguir tres masas de agua en la zona de estudio: el Agua Atlántica Superficial (SAW), el Agua Central Noratlántica Oriental (eNACW) y el Agua Mediterránea (MOW).

El SAW se sitúa en la parte más superficial de la columna de agua (entre 1 y 100 m) y su temperatura presenta una fuerte variabilidad estacional (Gascard y Richez, 1985). En el diagrama TS (Temperatura–Salinidad) representado en la figura 24 para las tres secciones, se caracteriza como una región con temperaturas por encima de los 16 °C, salinidad de 36,4 y un límite superior para sigma-t ( $\sigma_t$ ) menor o igual a 26,7 (Criado-Aldenueva, 2004). El eNACW se caracteriza por tener valores comprendidos entre  $12\text{ °C} \geq T \geq 16\text{ °C}$ ;  $35,7 \geq S \geq 36,25$ , situándose en los perfiles verticales a profundidades comprendidas entre los 300 y 400 metros. En general, presenta un comportamiento lineal en el diagrama TS para valores de  $26,6 \geq \sigma_t \geq 27,3$  (Knoll et al., 1999; Ambar et al., 2002). Por último, MOW corresponde al agua mediterránea y ocupa la zona más profunda, con mayores valores de temperatura ( $T > 12\text{ °C}$ ) y salinidad ( $S > 36,4$ ), que la atlántica situada por encima. En el diagrama TS, esta masa de agua muestra dos máximos principales, correspondientes a los núcleos superior e inferior con

distintas densidades,  $\sigma_t = 27,5$  y  $\sigma_t = 27,8$  respectivamente (Ambar y Howe, 1979a). La profundidad a la que aparece MOW varía en cada sección y con la distancia a costa. En las estaciones más distales se sitúa a unos 400 m en la sección del Guadalquivir, 500 m en Sancti Petri, y 175 m en Trafalgar.



**Figura 23.-** Perfiles verticales de temperatura, salinidad, fluorescencia y oxígeno disuelto (OD) con la profundidad para la estación más profunda en la sección de: A) Guadalquivir, B) Sancti Petri y C) Trafalgar, durante la STOCA 6 (junio 2015). Se han marcado de forma aproximada los límites de profundidad donde se observan las distintas masas de agua (SAW: Agua Superficial Atlántica; eNACW: Agua Central Noratlántica Oriental; MOW: Agua Mediterránea).

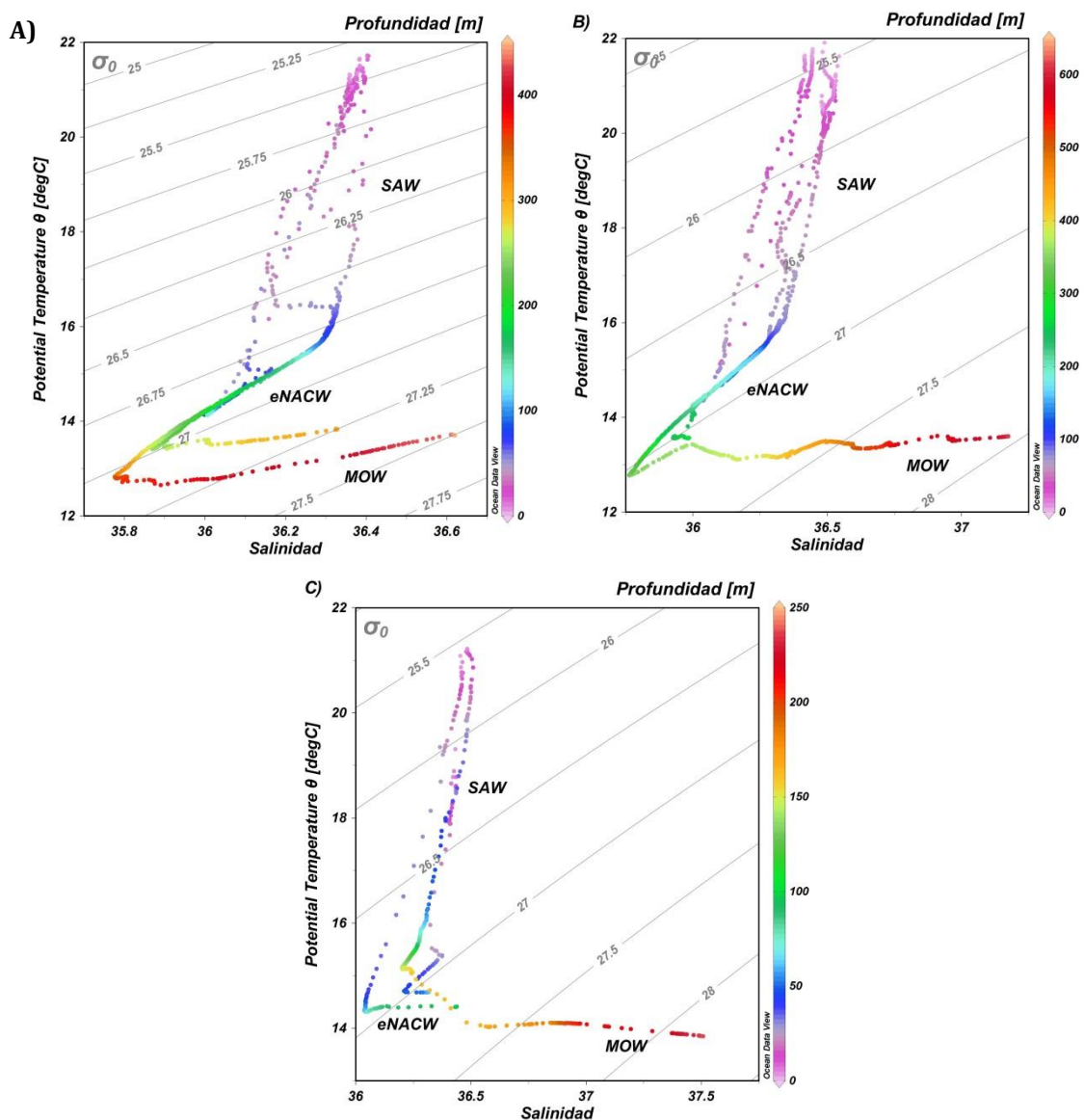
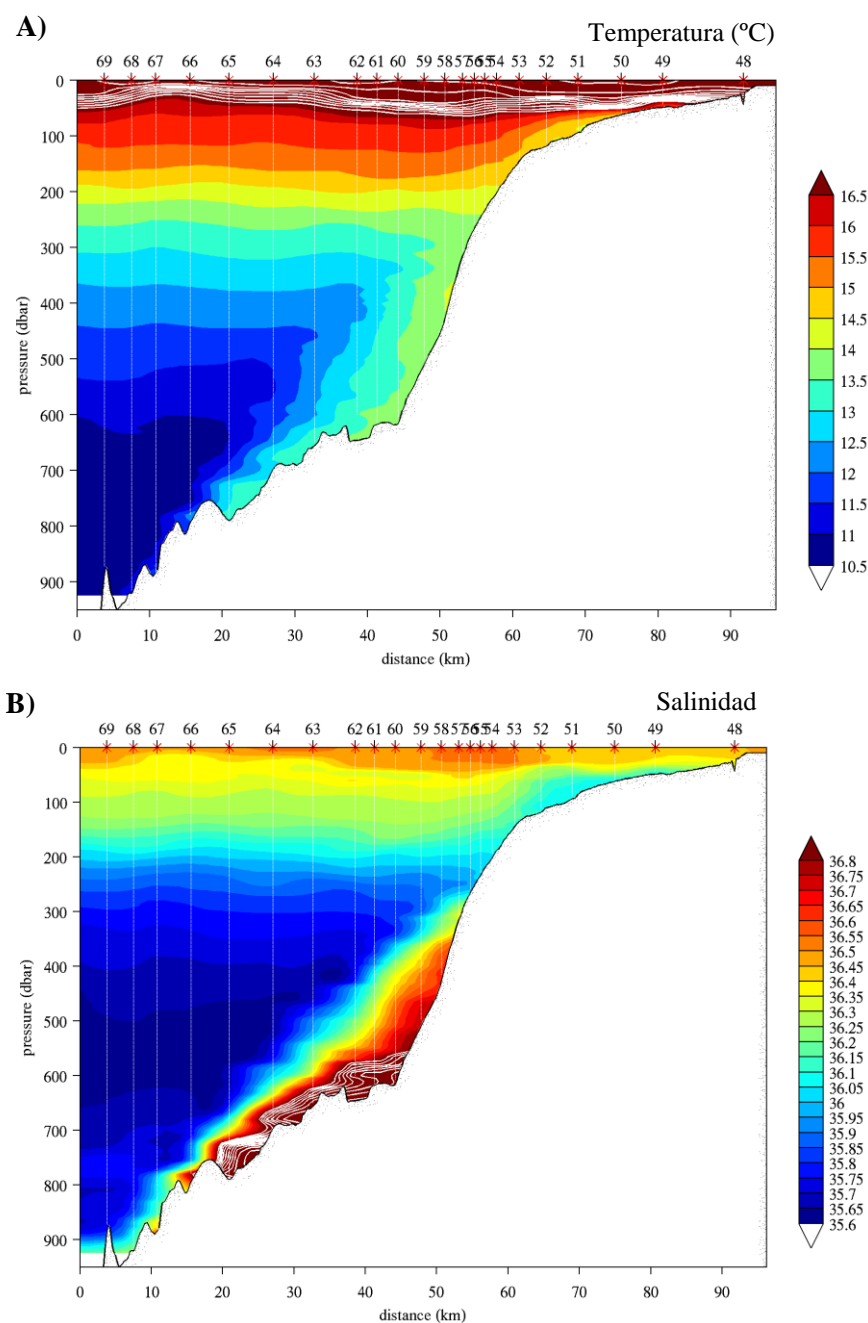


Figura 24.- Diagramas TS para las diferentes secciones: A) Guadalquivir, B) Sancti Petri y C) Trafalgar, durante la STOCA 6 (junio 2015). (SAW: Agua Superficial Atlántica; eNACW: Agua Central Noratlántica Oriental; MOW: Agua Mediterránea).

Entre los límites de profundidad para las masas de agua descritas anteriormente, se encuentran zonas de transición donde existe una mezcla de estas masas de agua. De esta forma, en la parte superficial por debajo de la termoclina, SAW se transforma progresivamente en eNACW, y en la parte más profunda eNACW modifica sus propiedades en contacto con MOW. Este hecho se puede observar con mayor claridad en la figura 25, donde se muestra un perfil vertical de la temperatura y salinidad en la sección de Sancti Petri hasta profundidades mayores a las abordadas en este estudio (Sánchez-Leal, R., comunicación personal). En los primeros 100 m se sitúa SAW, a profundidades de 250 m aproximadamente

eNACW alcanza sus valores característicos aunque existen importantes variaciones de temperatura y salinidad a medida que esta masa de agua interacciona con la zona superficial y el talud de la plataforma continental. En realidad, SAW es una forma de eNACW modificada por el calentamiento solar, siendo así más cálida y más salina y de ahí que se encuentre en superficie (Criado-Aldenueva, 2004). En las zonas profundas se observa la presencia de una masa de agua más cálida y salina discurriendo por el talud, correspondiente a la MOW.



*Figura 25.- Perfiles verticales de temperatura (A) y salinidad (B) para la sección de Sancti Petri (Sánchez-Leal, R., comunicación personal).*

## 4.2. Distribución de gases

### 4.2.1. pCO<sub>2</sub>

En las diferentes secciones consideradas en este estudio, se ha observado un comportamiento similar de pCO<sub>2</sub>, con una disminución de sus valores con la distancia a costa y un aumento con la profundidad. En la zona superficial no se han encontrado relaciones significativas de pCO<sub>2</sub> ni con la temperatura ni con la salinidad. Por el contrario, si existe una cierta dependencia con la disminución del pH ( $r^2 = 0,85$ ) y con el aumento de CID ( $r^2 = 0,6$ ), y en menor medida, con el OD ( $r^2 = 0,4$ ). Por tanto, en esta zona la distribución de pCO<sub>2</sub> parece estar más determinada por la actividad biológica que por efectos térmicos. La actividad fotosintética en la zona fótica conlleva a una producción de O<sub>2</sub> y un consumo de CO<sub>2</sub>. A modo de ejemplo, en la figura 26 se muestra la variación de pCO<sub>2</sub> y OD en el transecto de Guadalquivir en verano, y en la que observa la relación inversa entre pCO<sub>2</sub> y OD. Los valores superficiales de pCO<sub>2</sub> coinciden con los obtenidos en otros trabajos realizados en la misma zona de estudio (Ribas-Ribas et al, 2011; Sierra, 2014).

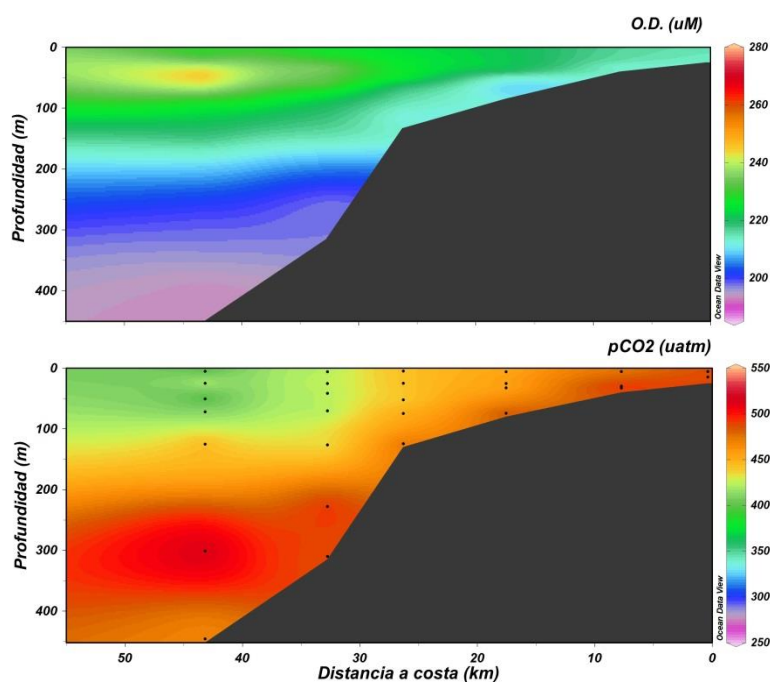


Figura 26.- Distribución de oxígeno disuelto (OD) (µM) y pCO<sub>2</sub> (µatm) en la sección de Guadalquivir en verano

En todas las secciones durante las tres campañas se ha encontrado un cierto aumento de pCO<sub>2</sub> a medida que disminuye la distancia a costa (Figura 27). Las zonas costeras reciben importantes aportes de materia orgánica, y debido a las elevadas tasas de sedimentación, la

remineralización bentónica constituye uno de los flujos más intensos en el ciclo del C en estas zonas (Gibbs, 1981). Este mismo comportamiento es muy característico en mares costeros (Bozec et al, 2012; Garrido, 2014; Qu et al., 2014). De hecho, Ribas-Ribas et al. (2011) y Garrido (2014) observó esta misma tendencia en un estudio anterior en la misma zona, Bozec et al. (2012) en la plataforma costera en las proximidades a la desembocadura del estuario del Loira y Qu et al. (2014) en el Mar Amarillo.

Los valores de  $p\text{CO}_2$  presentan un aumento con la profundidad, debido posiblemente a los procesos de mineralización de la materia orgánica particulada típicos de cada masa de agua y a los aportes de C desde el sedimento en las zonas más costera. También se ha observado en la mayoría de los perfiles un máximo de concentración a una profundidad comprendida entre los 300 y 400 m que coincide con las profundidades donde se sitúa la masa de agua eNACW menos modificada. Esta distribución en la columna de agua se muestra en la figura 28, donde se aprecia la variabilidad de  $p\text{CO}_2$  en la zona fótica debido a la actividad biológica y el aumento de la concentración de  $p\text{CO}_2$  con la profundidad, con valores máximos asociados a eNACW.

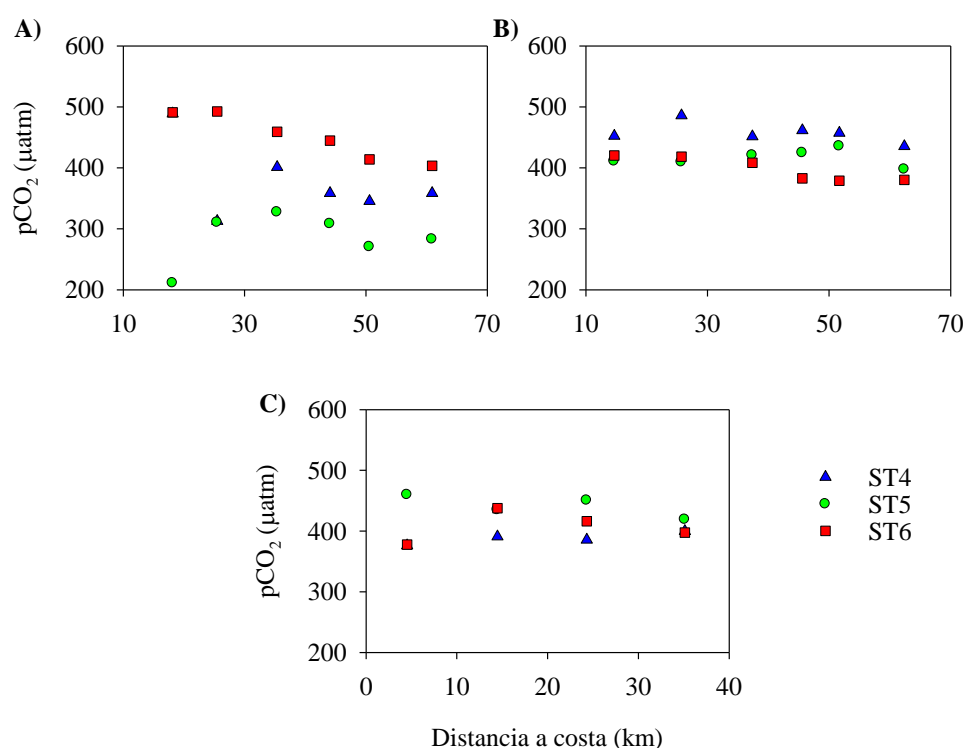


Figura 27.- Variación de  $p\text{CO}_2$  con la distancia a costa, en las secciones: A) Guadalquivir, B) Trafalgar y C) Sancti Petri y en las diferentes campañas: STOCA 4 (ST4), STOCA 5 (ST5) y STOCA 6 (ST6).



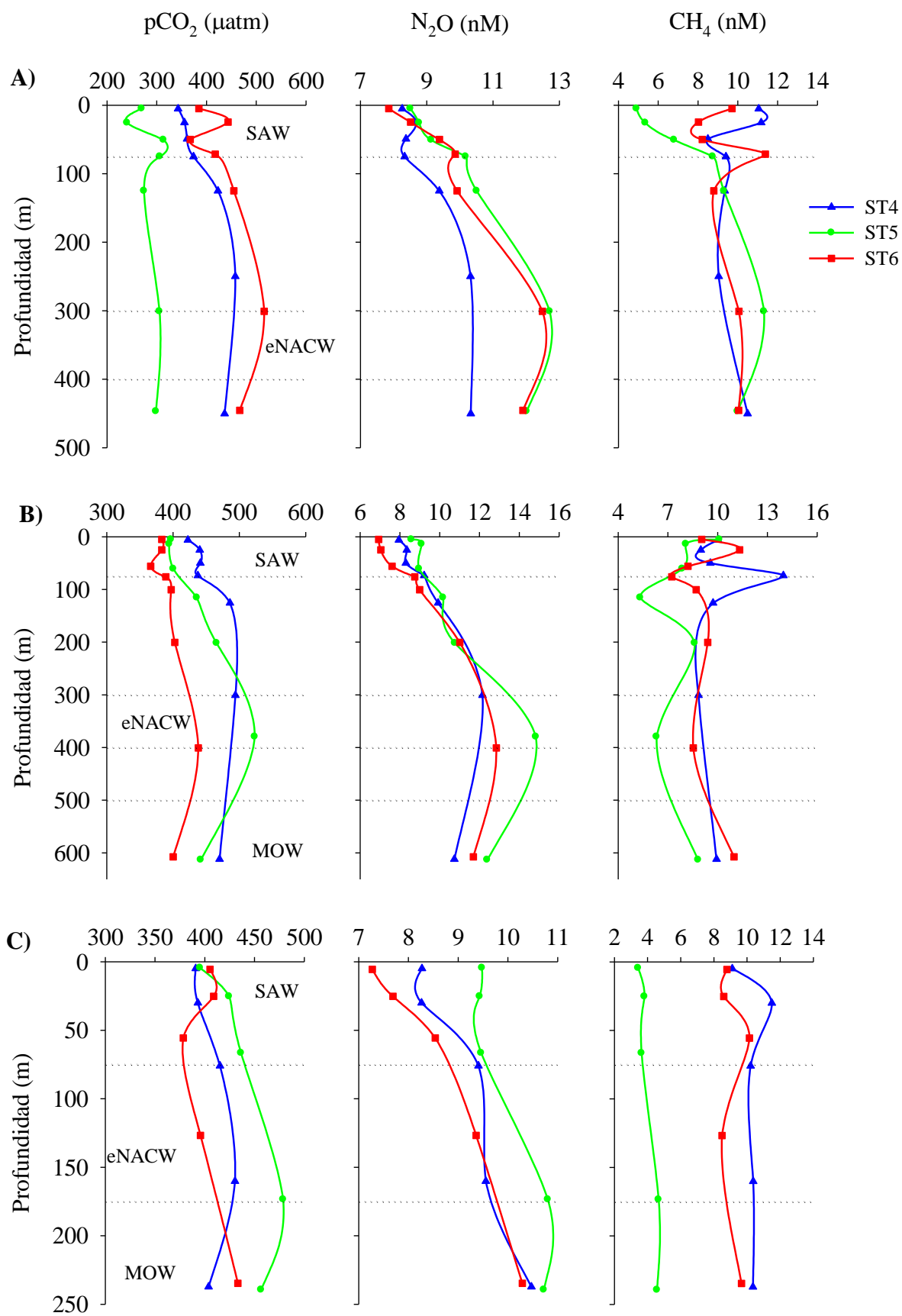


Figura 28.- Perfiles verticales para  $p\text{CO}_2$  ( $\mu\text{atm}$ ),  $\text{N}_2\text{O}$  (nM) y  $\text{CH}_4$  (nM) en las secciones: A) Guadalquivir, B) Sancti Petri y C) Trafalgar y en las diferentes campañas: STOCA 4 (ST4), STOCA 5 (ST5) y STOCA 6 (ST6).

#### 4.2.2. N<sub>2</sub>O

Durante todo el estudio, se observa la misma distribución del N<sub>2</sub>O, los valores más bajos se encuentran en la superficie y los más elevados en las zonas más profundas. Han et al. (2013) también encontraron esta distribución en el noroeste del Mar del Sur de China, donde además apreciaron un aumento de la concentración a medida que se alejaba de costa. En este estudio, sin embargo, apenas se han apreciado variaciones longitudinales de N<sub>2</sub>O. A nivel de las aguas superficiales, sólo se ha encontrado relación inversa con efectos de tipo termodinámico, no habiendo relaciones significativas con las variables de tipo biológico. En profundidad también se ha observado un control térmico sobre la concentración de N<sub>2</sub>O, como se refleja en la figura 29, donde se aprecia que los valores más elevados de N<sub>2</sub>O se producen con temperaturas mínimas. Morell et al (2001), también encontró una relación entre N<sub>2</sub>O y temperatura en un estudio realizado en las costas de Puerto Rico. Las concentraciones de N<sub>2</sub>O medidas son similares a los determinados por Sierra (2014) en la misma área de estudio y más bajos que los medidos por Ferrón et al (2010a) en el Golfo de Cádiz, ya que este último estudio, se centró en una zona más próxima a costa.

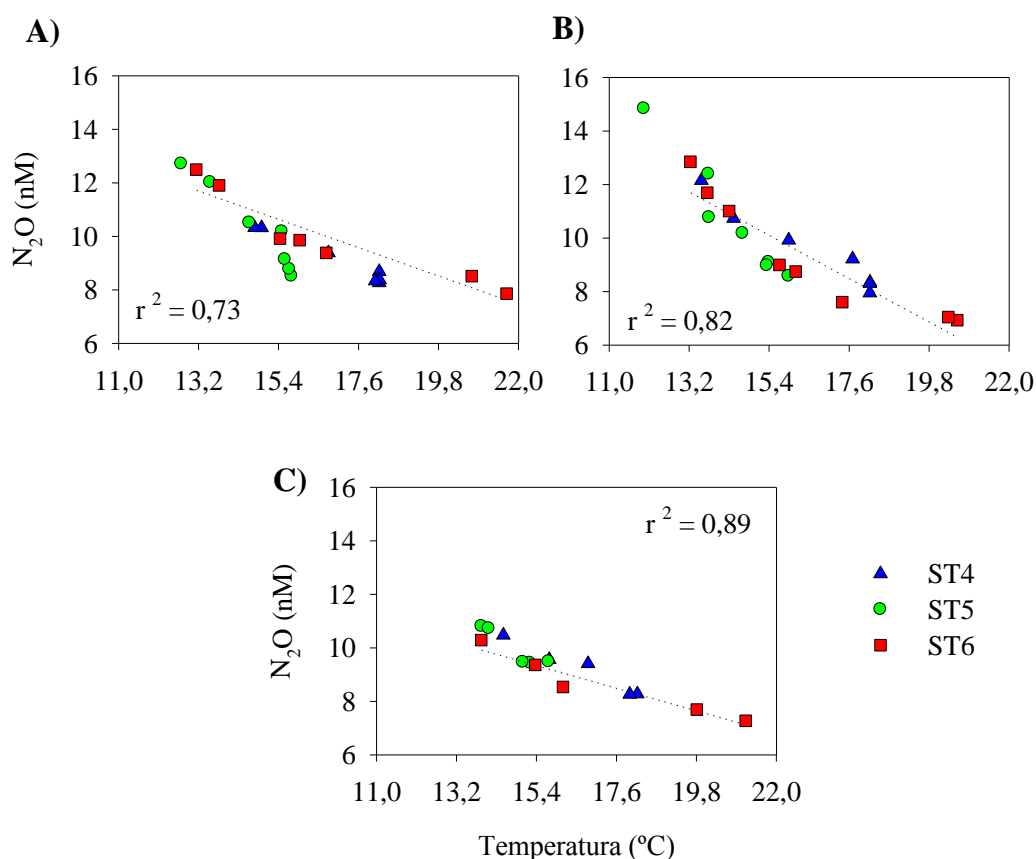


Figura 29.- Variación de N<sub>2</sub>O con la temperatura, en las secciones: A) Guadalquivir, B) Trafalgar y C) Sancti Petri y en las diferentes campañas: STOCA 4 (ST4), STOCA 5 (ST5) y STOCA 6 (ST6).

Al igual que ocurría para  $p\text{CO}_2$ , se ha observado una relación de la concentración con las masas de agua existentes en la zona, encontrándose los máximos valores de  $\text{N}_2\text{O}$  a las profundidades en las que se sitúa la eNACW.

#### 4.2.3. $\text{CH}_4$

De forma general, se ha encontrado un aumento de la concentración de  $\text{CH}_4$  a medida que disminuye la distancia a costa, como se muestra en la figura 30. La principal fuente de  $\text{CH}_4$  en los sistemas costeros son las entradas desde los estuarios y la producción bentónica asociada a los procesos de mineralización de la materia orgánica (Ferrón et al., 2010b). Las principales reacciones que generan este gas en el sedimento son la fermentación de acetato y la reducción del  $\text{CO}_2$  (Thamdrup y Canfield, 2000). Las concentraciones de  $\text{CH}_4$  más elevadas medidas en este estudio se encuentran en las zonas más profundas, por lo que se pueden relacionar con la producción bentónica. En zonas cercanas a costa los aportes continentales a los que está sometido el sistema son mayores, de ahí que las concentraciones más altas de este gas se produzcan en zonas de plataforma y disminuya hacia zonas distales. Este aumento de la concentración de  $\text{CH}_4$  con la proximidad a costa ha sido encontrado por Ferrón et al. (2010b) y Sierra (2014) en el Golfo de Cádiz en estudios anteriores. Otros autores, como por Marty et al. (2001) en el Golfo de León y Zhang et al (2008) en el Mar de China en las proximidades del río Yantse encuentran variaciones similares.

Aunque la cantidad de  $\text{CH}_4$  que se produce en el sedimento es elevada, su concentración en la columna de agua se encuentra determinada por la oxidación aeróbica y/o anaeróbica de este gas que se puede producir tanto en el agua como en el sedimento (Bakker et al., 2014). Sin embargo, en las diferentes secciones estudiadas, no se ha observado una clara relación entre la distribución del  $\text{CH}_4$  en la columna de agua y la utilización aparente de oxígeno. El intervalo de concentraciones que se ha encontrado (3,00 – 15,12 nM) es similar al obtenido por Ferrón et al. (2010b) y Sierra (2014) en el Golfo de Cádiz. Sin embargo, son bastante inferiores a las encontradas por Marty et al. (2001) en el golfo de León y el golfo de Thermaikos, en los que se midieron concentraciones de hasta 1300 nM en las aguas superficiales.

Respecto a la distribución con la profundidad, y al contrario a lo encontrado para  $p\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , el  $\text{CH}_4$  no presenta una distribución clara. Incluso en algunas estaciones de muestreo la concentración menor de  $\text{CH}_4$  está asociada a la masa de agua eNACW, como ocurre en Sancti Petri durante primavera y verano, o en Trafalgar en verano (Figura 28).

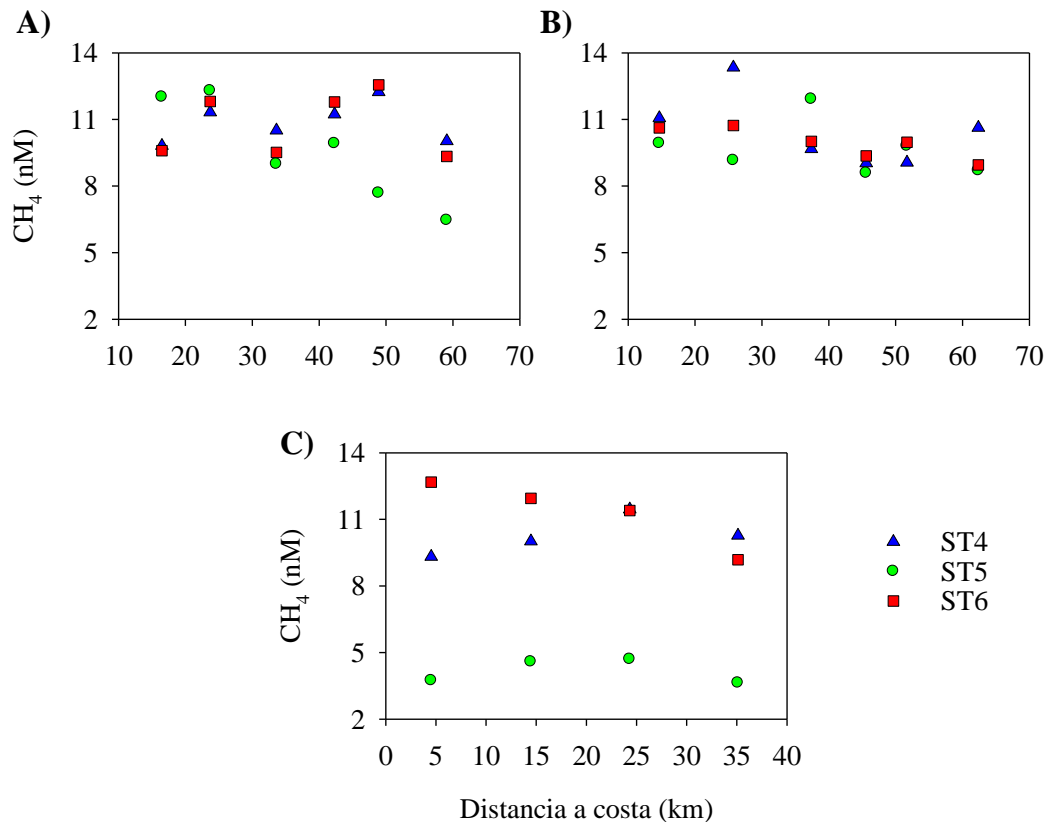


Figura 30.- Variación de la concentración de  $\text{CH}_4$  con la distancia a costa en las secciones: A) Guadalquivir, B) Trafalgar y C) Sancti Petri en las diferentes campañas: STOCA 4 (ST4), STOCA 5 (ST5) y STOCA 6 (ST6).

Además de la metanogénesis, también existen fuentes abióticas de  $\text{CH}_4$  como puede ser la filtración de  $\text{CH}_4$  termogénico, mediante estructuras geológicas como los volcanes de fango (Reeburgh, 2007). En este estudio se tomaron muestras en el volcán de fango “San Petersburgo”. La concentración de  $\text{CH}_4$  presenta dos máximos, uno situado a 450 m y otro a 850 m, debido posiblemente a las emisiones del volcán y a la presencia de masas de agua de diferente origen. Distribuciones verticales similares han sido observadas en el trabajo realizado por Sierra (2014) en la misma zona de estudio y en estudios sobre el mar de Japón (Vereshchagina et al, 2013) y en el Estrecho de Davis (Punshon et al, 2014).

### 4.3. Flujos de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>

En la figura 31 se muestran los valores medios de los flujos de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> para las tres secciones estudiadas. La línea punteada que aparece en cada gráfico representa el valor medio del flujo de cada gas en la zona de estudio para las diferentes campañas realizadas. Por tanto, el Golfo de Cádiz actúa como sumidero de CO<sub>2</sub> con un flujo medio estimado de  $-1.04 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  y como fuente a la atmósfera de N<sub>2</sub>O y el CH<sub>4</sub>, con flujos medios de 1,88 y 21,81  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , respectivamente.

En la figura 31 se aprecia como las secciones de Guadalquivir y Trafalgar actúan como sumidero de CO<sub>2</sub>, y Sancti Petri por el contrario, como fuente a la atmósfera. A este respecto cabe destacar que los valores de pCO<sub>2</sub> en aguas superficiales se encuentran relacionados con la actividad biológica. El aporte de nutrientes desde el Guadalquivir o la existencia de afloramientos en la zona de Trafalgar podrían explicar las variaciones encontradas para los flujos medios de CO<sub>2</sub>.

Los flujos de N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> son positivos en todas las secciones, por lo que el Golfo de Cádiz actúa como fuente de dichos gases a la atmósfera. Los valores máximos de los flujos de N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> se producen en Trafalgar y Sancti Petri, respectivamente.

Se han encontrado relaciones significativas entre los flujos medios de N<sub>2</sub>O y variables biológicas, coincidiendo los valores máximos de clorofila en la zona de Trafalgar con los flujos más elevados de este gas. Sería interesante la inclusión en este estudio de las variaciones de concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ya que podría ayudar a interpretar la relación entre los flujos de N<sub>2</sub>O y la productividad primaria de cada zona.

Los flujos de CH<sub>4</sub> parecen estar más controlados por efectos térmicos. En este sentido, el calentamiento de las aguas superficiales disminuye su solubilidad y potencia estos flujos. De hecho, existe una relación directa entre los flujos medios de metano en cada sección y la temperatura media.

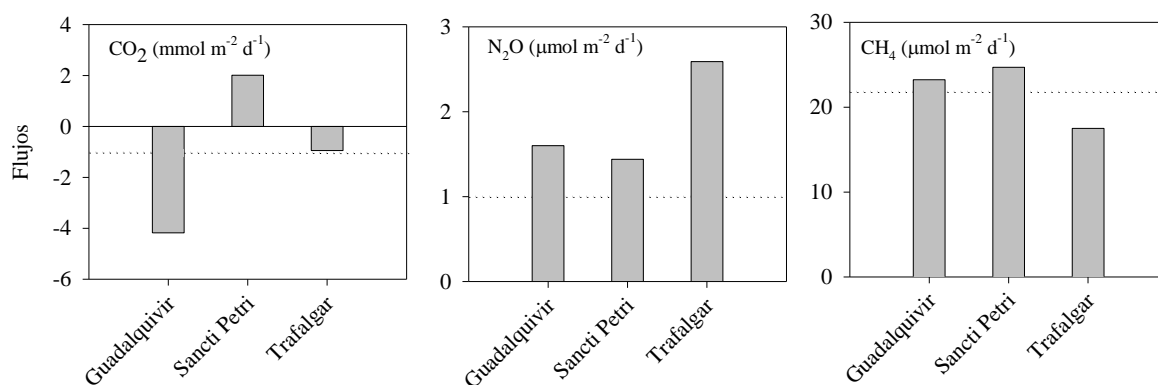


Figura 31.- Flujos medios de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> para cada una de las secciones: Guadalquivir, Sancti Petri y Trafalgar. La línea punteada indica el flujo medio de cada gas en la zona de estudio durante el periodo de muestreo.

En la tabla 5 se presentan los flujos medios de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> en cada campaña. En ella se aprecia como los flujos de los tres gases presentan una gran variabilidad estacional. Se observa como el Golfo de Cádiz actúa como sumidero de CO<sub>2</sub> en primavera e invierno con flujos negativos (-0,59 y -4,0 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) asociado a una elevada producción primaria y como fuente a la atmósfera en verano (1,47 mmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente) como consecuencia, fundamentalmente, de la disminución de la solubilidad del CO<sub>2</sub> con el aumento de la temperatura. Valores similares fueron los estimados por Garrido (2014) en el Golfo de Cádiz.

Tabla 5.- Variación de los flujos medios de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> para cada campaña: STOCA 4 (ST4), STOCA 5 (ST5) y STOCA 6 (ST6).

Campaña	Flujos		
	CO <sub>2</sub> (mmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> O (μmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	CH <sub>4</sub> (μmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
ST4	-0,59	0,99	20,09
ST5	-4,00	2,93	12,82
ST6	1,47	1,71	32,53

Se han encontrado relaciones significativas de los flujos medios de gases en el Golfo de Cádiz de cada campaña con la temperatura para el CO<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> (Figura 32). En este sentido, se ha detectado que los flujos máximos de estos dos gases se producen en verano cuando las temperaturas son más elevadas, y la solubilidad del gas es menor (Upstill-Goddard, 2006). Los flujos medios de CH<sub>4</sub> son similares a los estimados por Sierra (2014) y superiores a los de Ferrón et al (2010b) para la misma zona de estudio, aunque en ambos estudios también se encontraron importantes variaciones estacionales. Zhang et al (2008) también obtuvieron flujos de CH<sub>4</sub> similares a los encontrados en este estudio para el mar de

China en una situación de verano. Los flujos medios de N<sub>2</sub>O también presentan control de tipo biológico, con flujos máximos en primavera coincidiendo con los valores máximos de clorofila (Figura 32).

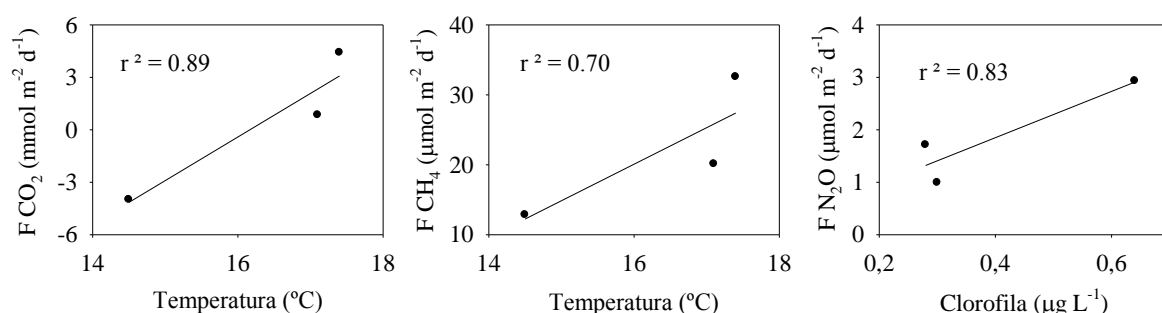


Figura 32.- Flujos medios por campaña de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O frente a temperatura y concentración de clorofila respectivamente.

Para poder caracterizar mejor los procesos biogeoquímicos en cada una de las regiones se ha decidido abordar el estudio de los flujos subdividiéndolos en dos zonas en función de la profundidad (Rabouille et al., 2001). En la zona costera se han considerado las estaciones con profundidades inferiores a 75 m y en la zona distal las estaciones con profundidades superiores. Los valores estimados se presentan en la tabla 6.

Los flujos calculados para CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O presentan una distribución similar, con valores mayores cerca de costa y menores en las zonas distales. Este hecho podría atribuirse al efecto que presentan los mayores aportes continentales y fluviales en zonas más someras, produciendo así una intensificación de los procesos de mineralización de la materia orgánica con la correspondiente liberación de nutrientes y gases a la columna de agua. Este comportamiento se observa en menor medida en el CH<sub>4</sub>, donde los valores son inferiores cerca de costa para invierno y verano y mayores en primavera.

Los flujos medios de CO<sub>2</sub> presentan valores similares a los estimados por Ribas-Ribas et al. (2011) en un estudio realizado en la zona costera del Golfo de Cádiz. En este estudio encontraron que los flujos de CO<sub>2</sub> agua-atmósfera presentaban una intensa variación estacional, de forma que durante los meses de Noviembre a Marzo la zona noreste del Golfo de Cádiz se comportaba como un sumidero de CO<sub>2</sub>, y en los meses de verano como una fuente, el mismo comportamiento observado en este estudio. El balance neto estimado por Ribas-Ribas et al (2011) del intercambio de CO<sub>2</sub> para todo el año muestra que esta zona actúa como un sumidero de CO<sub>2</sub> atmosférico, con un flujo medio de -0,2 mmol m<sup>-2</sup> día<sup>-1</sup>, valor

similar al encontrado en nuestro estudio en la zona costera ( $-0,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ), pero inferior al valor medio en la zona distal ( $-1,6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ día}^{-1}$ ).

*Tabla 6.- Variación de los flujos medios de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> para cada campaña: STOCA 4 (ST4), STOCA 5 (ST5) y STOCA 6 (ST6), diferenciando entre zona costera y distal.*

Gases	Campaña	Flujos	
		Zona costera ( $< 75\text{m}$ )	Zona distal ( $>75 \text{ m}$ )
CO <sub>2</sub> ( $\text{mmol m}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	ST4	0,28	-1,46
	ST5	-4,37	-3,63
	ST6	2,64	0,29
N <sub>2</sub> O ( $\mu\text{mol m}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	ST4	1,26	0,73
	ST5	3,25	2,62
	ST6	2,08	1,34
CH <sub>4</sub> ( $\mu\text{mol m}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	ST4	19,97	20,18
	ST5	14,17	11,47
	ST6	29,24	35,83

A partir de una estimación del área de estudio, se ha calculado de forma aproximada las emisiones netas a la atmósfera de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> del Golfo de Cádiz con valores de -73,21, 0,13 y 0,56 Gg año<sup>-1</sup> respectivamente, por tanto, estos gases actúan como sumidero en el caso del CO<sub>2</sub> y como fuente a la atmósfera para N<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub> en esta zona de estudio.



## 5. CONCLUSIONES

1. En general, existe una disminución progresiva de las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  con la distancia a costa. Estas variaciones se deben a los aportes continentales de nutrientes y materia orgánica que recibe el Golfo de Cádiz, dando lugar a una intensificación de la mineralización de la materia orgánica.
2. Se ha observado un aumento de las concentraciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  con la profundidad, provocado por las propias características termodinámicas de la zona y por la remineralización bentónica. A su vez, se han detectado valores máximos de concentración de estos gases en la masa de agua correspondiente a eNACW.
3. Se han encontrado relaciones significativas de los flujos medios de gases con la temperatura para el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{CH}_4$  y un control de tipo biológico con el  $\text{N}_2\text{O}$ .
4. La zona oriental del Golfo de Cádiz actúa como una fuente de  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{CH}_4$  a la atmósfera, con emisiones de 0,13 y 0,56  $\text{Gg año}^{-1}$  respectivamente, en cambio el  $\text{CO}_2$  actúa como sumidero con emisiones de -73,21  $\text{Gg año}^{-1}$ .



## BIBLIOGRAFÍA

- Ambar, I., y Howe, M. R. (1979a). Observations of the Mediterranean outflow I: Mixing in the Mediterranean outflow. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 26(5), 535-554.
- Ambar, I., Serra, N., Brogueira, M.J., Cabeçadas, G., Abrantes, F., Freitas, P., Gonçalves, C. y Gonzalez, N. (2002). Physical, Chemical and Sedimentological Aspects of the Mediterranean Outflow Off Iberia. *Deep-Sea Research*, 4163-4177.
- Arp, D.J., Stein, L.Y. (2003). Metabolism of inorganic N compounds by ammonia oxidizing bacteria. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.*, 38, 471-495.
- Bange, H.W., Bartel, U.H., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O. (1994). Methane in the Baltic and North Seas and reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biochem. Cycles*, 8, 465-480.
- Bange, H.W., Rapsomanikis, S., Andreae, M.O. (1996). Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biochem. Cycles*, 10, 197-207.
- Bakker, D. C., Bange, H. W., Gruber, N., Johannessen, T., Upstill-Goddard, R. C., Borges, A. V., ... y Santana-Casiano, J. M. (2014). Air-sea interactions of natural long-lived greenhouse gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>) in a changing climate. In *Ocean-Atmosphere Interactions of Gases and Particles* (pp. 113-169). Springer Berlin Heidelberg.
- Borges, A.V. (2005). Do we have enough pieces of the jigsaw to integrate CO<sub>2</sub> fluxes in the Coastal Ocean? *Estuaries*, 28(1), 3-27.
- Bozec, Y., Cariou, T., Macé, E., Morin, P., Thuillier, D., Vernet, M. (2012). Seasonal dynamics of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the inner and outer Loire estuary (NW Europe). *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 100, 58-71.
- Cicerone, R. J., y Oremland, R. S. (1988). Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochemical Cycles*, 2(4), 299-327.
- Codispoti, L.A., Yoshinari, T., Devol, A.H. (2005). Suboxic respiration in the oceanic water column. *Oxford University Press, Oxford*, 225-247.
- Cravo, A., Relvas, P., Cardeira, S., y Rita, F. (2013). Nutrient and chlorophyll a transports during an upwelling event in the NW margin of the Gulf of Cadiz. *Journal of Marine Systems*, 128, 208-221.
- Criado-Aldenueva, F. (2004). Distribución y circulación de masas de agua en el Golfo de Cádiz. Variabilidad inducida por el forzamiento meteorológico. Tesis doctoral. Universidad de Málaga. 273 pp.
- Criado-Aldeanueva, F., García-Lafuente, J., Vargas, J. M., Del Río, J., Vázquez, A., Reul, A., y Sánchez, A. (2006). Distribution and circulation of water masses in the Gulf of Cadiz from in situ observations. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(11), 1144-1160.

- Dimitrov, L.I. (2003). Mud volcanoes-a significant source of atmospheric methane. *Geo-Mar. Lett.*, 23, 155-161.
- Ferrón, S. (2009). Flujos verticales de gases con efecto invernadero en sistemas litorales: producción bentónica y emisiones a la atmósfera. Tesis doctoral, Universidad de Cádiz. 246 pp.
- Ferrón, S., Ortega, T., y Forja, J. M. (2010a). Nitrous oxide distribution in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, 119(1), 22-32.
- Ferrón, S., Ortega, T., y Forja, J. M. (2010b). Temporal and spatial variability of methane in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *Journal of Sea Research*, 64(3), 213-223.
- Freing, A., Wallace, D. W., y Bange, H. W. (2012). Global oceanic production of nitrous oxide. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 367(1593), 1245-1255.
- Froelich, P., Klinkhammer, G. P., Bender, M. A. A., Luedtke, N. A., Heath, G. R., Cullen, D., ... y Maynard, V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(7), 1075-1090.
- García, C.M., Prieto, L., Vargas, M., Echevarría, F., García-LaFuente, J., Ruiz, J. y Rubín, J.P. (2002). Hydrodynamics and the spatial distribution of plankton and TEP in Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula). *Journal of Plankton Research*, 24(8), 817-833.
- Gascard, J. y Richez, C. (1985). Water Masses and Circulation in the Western Alboran Sea and in the Strait of Gibraltar. *Prog. Oceanogr.*, 15, 157-256.
- Garrido, S. (2014). Intercambio de CO<sub>2</sub> entre océano y atmósfera en el Golfo de Cádiz (Campañas STOCA 2014). Tesis de máster. Universidad de Cádiz. 76 pp.
- Gattuso, J. P., Frankignoulle, M., y Wollast, R. (1998). Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 405-434.
- Gattuso, J. P. y Hansson, L. (2011). Ocean acidification: background and history. Ocean acidification. *Oxford University Press*, New York, 1-20.
- Grasshoff, K. (1983). Determination of oxygen. *Methods of seawater analysis*, 2, 61-72.
- Gibbs, R.J. (1981). Sites of the rivers derived sedimentation in the ocean. *Geology*, 9, 77-80.
- Han, Y., Zang, J.Z., Zhao, Y.C., Liu, S.M. (2013). Distributions and sea-to-air fluxes of nitrous oxide in the coastal and shelf waters of the northwestern South China Sea. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 133, 32-44.
- Houghton, J.T., Jenkins, G.J., Ephraïm, J.J. (1990). Climate Change: The IPCC Scientific Assessment. *Cambridge University Press*, Cambridge. 365 pp.
- Houghton, J. (2005). Global warming. *Reports on Progress in Physics*, 68, 1343.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment

- Report of the IPCC. *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 996 pp.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2013. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the IPCC. *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 1535 pp.
- Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), 2014. Climate Change 2014: Synthesis Report. Summary for Policymakers. 31 pp.
- Knoll, M., Lenz, B., Müller, T.J., Reppin, J. y Siedler, G. (1999). Eastern Canary Basin Hydrography. Part I: Physical Observations. In CANIGO Final Conference. Las Palmas de Gran Canaria.
- Kramer, F. (2003). Educación ambiental para el desarrollo sostenible. Ed. Catarata. 236 pp.
- Mackenzie, F. T. (1999). Global Biogeochemical Cycles and the Physical Climate System. *Global Change Instruction Program. University Corporation for Atmospheric Research*. Boulder, Colorado. 69pp.
- Mantoura, R. F. C., Martin, J. M., y Wollast, R. (1991). Ocean margin processes in global change. John Wiley and Sons Ltd..
- Margalef, R., y Albaigés, J. (1989). El Mediterráneo Occidental. Ed.Omega, 320-359.
- Marty, D., Bonin, P., Michotey, V., Bianchi, M. (2001). Bacterial biogas production in coastal systems affected by freshwater inputs. *Continental Shelf Research*, 21, 2105-2115.
- Middelburg, J.J., Niuewenhuize, J., Inversen, N., Hoh, N., De Wilde, H., Helder, W., Seifert, R., Christof, O. (2002). Methane distribution in European tidal estuaries. *Biogeochem*, 59, 95-119.
- Navarro, G., y Ruiz, J. (2006). Spatial and temporal variability of phytoplankton in the Gulf of Cádiz through remote sensing images. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(11), 1241-1260.
- Ochoa, J., y Bray, N. A. (1991). Water mass exchange in the Gulf of Cadiz. Deep Sea Research Part A. *Oceanographic Research Papers*, 38, S465-S503.
- Pierrot, D. E. Lewis, and D. W. R. Wallace. 2006. MS Excel Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- Punshon, S., Azetsu-Scott, K., y Lee, C. M. (2014). On the distribution of dissolved methane in Davis Strait, North Atlantic Ocean. *Marine Chemistry*, 161, 20-25.
- Qu, B., Song, J., Yuan, H., Li, X., Li, N. (2014). Air-sea CO<sub>2</sub> exchange process in the southern Yellow Sea in April of 2011, and June, July, October of 2012. *Continental Shelf Research*, 80, 8-14.

- Rabouille, C., Mackenzie, F.T. y Ver, L.M. (2001). Influence of the human perturbation of carbón, nitrogen, and oxygen biochemical cycles in the global coastal ocean. *Geoquímica et Cosmoquímica Acta*, 65 (21), 3615-3641.
- Raven, J., Caldeira, K., Elderfield, H., Hoegh-Guldberg, O., Liss, P., Riebesell, U., ... y Watson, A. (2005). Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide. *The Royal Society*.
- Reeburgh, W.S. (2007). Oceanic methane biogeochemistry. *Chem. Rev.*, 107:486-513.
- Ribas-Ribas, M., Gómez-Parra, A., y Forja, J. M. (2011). Air-sea CO<sub>2</sub> fluxes in the north-eastern shelf of the Gulf of Cádiz (southwest Iberian Peninsula). *Marine Chemistry*, 123(1), 56-66.
- Sabine, C. L., Feely, R. A., Gruber, N., Key, R. M., Lee, K., Bullister, J. L., ... y Rios, A. F. (2004). The oceanic sink for anthropogenic CO<sub>2</sub>. *Science*, 305(5682), 367-371.
- Sarmiento, J.L., Gruber, N. (2002). Anthropogenic carbon sinks. *Physics Today*, 55(8), 30-36.
- Seitzinger, S.P., Kroeze, C., Styles, R.V. (2000). Global distribution of N<sub>2</sub>O emissions from aquatic systems: natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere: Global Change Sci.*, 2, 267-279.
- Sierra, P. A. (2014). Dinámica de gases invernadero (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>) en el Golfo de Cádiz (Campaña STOCA 2014). Tesis de máster. Universidad de Cádiz. 69 pp.
- Stein, L. Y., y Young, Y. L. (2003). Production, isotopic composition, and atmospheric fate of biologically produced nitrous oxide. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 31(1), 329-356.
- Takahashi, T. (1989). The carbon dioxide puzzle. *Oceanus*, 32, 22-29.
- Thamdrup, B. y Canfield, D.E. (2000). Benthic respiration in aquatic sediments. *Method in Ecosystem Science, Springer, New York*, 86-103.
- Upstill-Goddard, R. C. (2006). Air-sea gas exchange in the coastal zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3), 388-404.
- Vereshchagina, O. F., Korovitskaya, E. V., y Mishukova, G. I. (2013). Methane in water columns and sediments of the north western Sea of Japan. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 86, 25-33.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research: Oceans* (1978–2012), 97(C5), 7373-7382.
- Weiss, R. F., y Price, B. A. (1980). Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Marine Chemistry*, 8(4), 347-359.
- Wiesenburg, D. A., y Guinasso Jr, N. L. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(4), 356-360.
- Wollast, R. (1991). The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks. *Ocean margin processes in global change*, 365-381.

- Wollast, R. (1998). Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean. *The sea*, 10, 213-252.
- Zhang, G., Zhang, J., Ren, J., li, J., Liu, S. (2008). Distributions and sea-to-air fluxes of methane and nitrous oxide in the North East China Sea in summer. *Marine Chemistry*, 110, 42-55.







